

UNIVERSITE RENE DESCARTES DE PARIS

UNITE D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHES DES MECANISMES
D'ACTION DES MEDICAMENTS ET DES TOXIQUES

Année : 1970 - 1971

Série : E - N° 224

THESE

présentée

A L'UNITE D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHES
DES MECANISMES D'ACTION DES MEDICAMENTS ET DES TOXIQUES DE
L'UNIVERSITE RENE DESCARTES DE PARIS

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR EN PHARMACIE

(Diplôme d'Etat)

par

Monique SEILLER

**Les émulsions. Etude du HLB critique
d'une huile de vaseline**

Soutenue le 22 juin 1971

JURY: MM. M.-M. JANOT Président

A. LE HIR

Examineurs

F. PUISIEUX

UNIVERSITE RENE DESCARTES DE PARIS

UNITE D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHES DES MECANISMES
D'ACTION DES MEDICAMENTS ET DES TOXIQUES

Année : 1970 - 1971

Série : E - N° 224

THESE

présentée

A L'UNITE D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHES
DES MECANISMES D'ACTION DES MEDICAMENTS ET DES TOXIQUES DE
L'UNIVERSITE RENE DESCARTES DE PARIS

Pour l'obtention du grade de
DOCTEUR EN PHARMACIE
(Diplôme d'Etat)

par

Monique SEILLER

**Les émulsions. Etude du HLB critique
d'une huile de vaseline**

Soutenue le 22 juin 1971

JURY: MM. M.-M. JANOT Président

A. LE HIR

F. PUISIEUX

Examineurs

UNIVERSITE REINE DESARTS DE PARIS

UNITE RESEARCHMENT ET DE RECHERCHES DES RECHERCHES

RECHERCHES DES RECHERCHES ET DES RECHERCHES

1924-1925

1924-1925

THESE

RECHERCHES

A RECHERCHES RECHERCHES ET DE RECHERCHES

DES RECHERCHES RECHERCHES DES RECHERCHES ET DES RECHERCHES

RECHERCHES RECHERCHES DES RECHERCHES DE PARIS

RECHERCHES DES RECHERCHES

DOCTEUR EN PHARMACIE

(Diplôme d'Etat)

1924

Monique SELLER



Les émulsions. Etude du HLB critique

d'une huile de vasoline

1924-1925

RECHERCHES RECHERCHES DES RECHERCHES

A RECHERCHES

RECHERCHES

RECHERCHES

A Monsieur Maurice-Marie JANOT

Membre de l'Institut

Directeur de l'Institut de Chimie
des Substances Naturelles du
Centre National de la Recherche Scientifique
Professeur à la Faculté de Pharmacie de Paris

qui m'a fait l'honneur de m'accepter
dans son laboratoire et m'a prodigué
de nombreuses marques d'intérêt.

En témoignage de profonde gratitude et de
très respectueux attachement.

A Monsieur Alain LE HIR

Professeur à la Faculté de Pharmacie
de Paris

qui m'a confié ce travail
et en a suivi la réalisation
avec intérêt et bienveillance.

En témoignage de vive reconnaissance et
et de profond attachement.

A Monsieur Francis PUISIEUX

Maître de Conférences à la
Faculté de Pharmacie de Paris

qui a dirigé mes recherches
sans épargner sa peine, et
dont la grande compétence
m'a permis de mener à bien
ce travail.

En témoignage de vive reconnaissance
et d'amitié sincère.

A Monsieur Félix LACHAMPT

Professeur à l'Ecole Supérieure des Corps Gras
Attaché à la Direction de Recherches
de la Société L'Oréal, qui a su me communiquer
son enthousiasme et dont j'ai tant admiré le
profond savoir.

A Monsieur Georges RIMLINGER

Chef du Laboratoire de Recherches
des Etablissements Nivéa, dont les
conseils m'ont été si utiles.

A Madame Thérèse LEGRAS

dont l'amitié et la collaboration
m'ont été si précieuses pendant
toutes les années qu'a duré ce
travail.

En témoignage de mes sincères remerciements.

Introduction

Depuis peu de temps, une partie des recherches effectuées au Laboratoire de Pharmacie Galénique de la Faculté de Pharmacie de Paris, sous la direction de Monsieur le Professeur M.-M. JANOT, concerne l'étude des colloïdes, et, en particulier, celle des émulsions. Celles-ci occupent une place de plus en plus grande dans le domaine des préparations pharmaceutiques où elles sont maintenant utilisées sous de nombreuses formes.

Certaines, de consistance liquide, émulsions buvables ou injectables, laits pour usage externe, répondent parfaitement à la définition des émulsions (dispersion d'un liquide dans un autre liquide). D'autres, entrant dans la composition de pommades ou de suppositoires, sont plus ou moins rigides mais sont cependant rattachées au groupe des émulsions.

Thermodynamiquement instables, les émulsions évoluent plus ou moins rapidement et leur obtention est dominée par le souci de réunir les conditions les plus favorables à une stabilité satisfaisante. Pratiquement, il est impossible de préparer, à partir de deux liquides non miscibles une dispersion douée d'une certaine stabilité sans l'aide d'une troisième substance, l'agent émulsionnant. Actuellement, les produits les plus utilisés sont des surfactifs et leur choix est l'un des problèmes les plus importants de la préparation des émulsions. Longtemps, ce choix a été guidé par des règles empiriques et la formulation des émulsions est restée du domaine de l'art.

Les notions de HLB et de HLB critique ont été proposées par GRIFFIN en 1949 pour faciliter la sélection des surfactifs,

et leur intérêt est démontré par le nombre de publications qui leur ont été consacrées ; plus de deux cents en vingt ans .

Le HLB, ou balance hydrophile lipophile, est étroitement lié à la structure de la molécule du surfactif. Il représente l'équilibre entre les groupements hydrophiles et lipophiles et sa valeur est une indication des principales propriétés du produit. C'est ainsi que les émulsifiants E/H ont un HLB de 3 à 6, alors que les émulsifiants H/E ont, en principe, un HLB compris entre 8 et 18. Le HLB critique, quant à lui, est selon GRIFFIN, une caractéristique des huiles. Selon l'auteur, il suffit, pour être assuré de l'obtention d'une émulsion fluide et stable, d'utiliser un émulsifiant ou un mélange d'émulsifiants dont le HLB est égal au HLB critique de l'huile.

Présentée de cette façon la notion de HLB critique était très séduisante. Cependant, avant d'accepter ces conclusions, il semblait nécessaire de répondre à un certain nombre de questions. Il fallait, en particulier, mieux connaître la structure et les caractères de l'émulsion obtenue au HLB critique. Il fallait pouvoir déterminer cette valeur avec précision. Il fallait enfin s'assurer de son indépendance vis-à-vis de divers facteurs tels que le mode de fabrication des émulsions, la nature et la concentration des émulsifiants.

Ce sont ces problèmes qui sont abordés dans ce travail. Celui-ci, étant le premier effectué dans notre laboratoire, une part importante est réservée aux généralités. Il a paru utile d'insister particulièrement sur les phénomènes de surface et les surfactifs, sur les théories de l'émulsification et sur la notion de HLB.

Le plan choisi est le suivant :

- 1^{ère} Partie - Généralités sur les émulsions.
- 2^{ème} Partie - Balance hydrophile-lipophile des surfactifs.
- 3^{ème} Partie - Etude du HLB critique.

Chapitre I - Détermination du HLB critique d'une
huile de vaseline.

Chapitre II - Influence du mode de fabrication.

Chapitre III - Influence de la concentration des émulsionnants et de la phase huileuse.

Chapitre IV - Influence de la nature chimique des émulsionnants.

Chapitre V - Etude rhéologique d'émulsions au HLB critique.

Chapitre VI - Etude du HLB critique de différentes phases huileuses.

- Conclusion.

Avant de commencer cet exposé, je tiens à témoigner ma reconnaissance aux membres du Laboratoire de Pharmacie Galénique, qui, à des titres divers, m'ont aidée dans mes recherches.

Monsieur A. MANGEOT,

Professeur à la Faculté de Pharmacie de Paris,

Monsieur J. POISSON,

Professeur à la Faculté de Pharmacie de Paris,

Monsieur M. PLAT,

Maître de Conférences à la Faculté de Pharmacie de Paris,

Mademoiselle M. CHOIX,

Maître de Conférences à la Faculté de Médecine

et de Pharmacie d'Amiens,

MM. A. CARLIER, M. KOCH, M. LEBOEUF, Maîtres de Conférences,

Mademoiselle D. DUCHENE et Madame J. WELBY, Chefs de Travaux,

MM. G. ANDRE, G. ETIENNE, P. DAVID, J.L. POUSSET, A. RABARON,

Chefs de Travaux

M^{mes} et M^{elles} C. ARGUILLIERE, C. CARDUNER, J. CLERC, F. FAVRE,

J. GARNIER, N. KUNESH, M. LE FEE, C. MIET,

M. MOREL, M. TROLY, S. ZDUNSKY.

MM. J.C. CHAUMEIL, F. FAWAZ, E. FELLIÓN, H. GILLIERON,

F. HAUTBOUT, C. LANGLOIS, D. LEFORT des YLOUSES, I. LO,

T.T. LUONG, H. MEHRI, N. PEUBE-LOCOU, A. STEWART,

J.L. TERRIER, J.P. TREGUIER.

1^{ère} partie

GENERALITES SUR LES EMULSIONS

I - DEFINITIONS

Les émulsions sont des systèmes dispersés de stabilité limitée, formés d'au moins deux liquides non miscibles ou partiellement miscibles, dont l'un est dispersé dans l'autre sous forme de particules de l'ordre du micron, grâce à la présence d'un ou plusieurs émulsionnants.

Une émulsion comprend au moins trois phases :

1°/ - UNE PHASE DISPERSANTE

Cette phase est encore appelée phase externe ou phase continue. Elle est formée le plus souvent du liquide présent en plus grande proportion, dans lequel le deuxième liquide est dispersé sous forme de particules. Il est possible de passer d'un point à l'autre de la phase continue sans quitter cette phase.

Il y a possibilité de formation de plusieurs types d'émulsion, selon la nature du liquide qui forme la phase continue. Ainsi, dans le cas le plus simple, pour une émulsion contenant comme liquides de l'eau et de l'huile : l'émulsion est de type huile dans eau, si l'eau forme le milieu continu, elle est du type eau dans huile, si l'huile forme le milieu continu.

Le type huile dans eau est désigné sous l'abréviation H/E, et le type eau dans l'huile sous l'abréviation E/H.

Il est en outre possible d'obtenir des émulsions mixtes ou multiples du type E/H/E. Dans une telle émulsion, la phase continue est aqueuse et la première phase intérieure est formée de gouttelettes d'huile, chacune d'elles contenant en dispersion de plus petites particules d'eau.

2°/ - UNE PHASE DISPERSÉE

Cette phase est encore appelée phase interne ou phase discontinue.

Elle est constituée par les particules du deuxième liquide dispersé sous forme de gouttelettes. Le passage d'une particule dispersée à une autre ne peut se faire qu'en traversant la phase continue.

Les particules dispersées sont le plus souvent sphériques et peuvent avoir différentes tailles.

C'est à partir de la taille des particules dispersées qu'une certaine classification est établie dans le domaine des émulsions. Il est possible de distinguer :

- Les émulsions grossières,
- les émulsions moyennes,
- les émulsions fines,
- les micro-émulsions.

La différence entre ces dénominations est très arbitraire et varie selon les auteurs. En effet, il n'y a pas de frontière réelle entre toutes ces émulsions mais passage progressif de l'une à l'autre. Cette évolution est vérifiée par les différents aspects macroscopiques que présentent des émulsions contenant des particules dispersées de différentes tailles.

Taille des particules	Apparence macroscopique
Supérieures à 5 μ	-Emulsions $\pm$ stables (émulsions grossières)
5 à 1 μ	-Emulsions laiteuses blanches (émulsions moyennes)
1 μ à 0,1 μ	-Emulsions à reflets bleutés (émulsions fines)
	-Emulsions légèrement translucides
Inférieures à 0,1 μ	-Micro-émulsions translucides
	-Solutions micellaires

Tableau n° 1

Relation entre l'apparence des émulsions et la taille des particules dispersées.

Comme celle des émulsions, la classification de toutes les dispersions est très arbitraire. Elles aussi ne se différencient les unes des autres que par la taille des particules dispersées. Ainsi :

- une dispersion grossière est une dispersion dans laquelle les particules ont des dimensions supérieures à 100 μ ;
- une dispersion colloïdale est une dispersion dans laquelle les particules ont des dimensions comprises entre 100 et 1 μ ;
- une dispersion moléculaire est une dispersion dans laquelle les particules ont des dimensions inférieures à 1 μ .

En général, plus la taille des particules dispersées augmente, plus le système est hétérodispersé ; les dispersions moléculaires sont iso-dispersées, les dispersions grossières sont hétéro-dispersées.

3°/ - UNE PHASE INTERFACIALE

Cette phase est formée d'un ou plusieurs agents émulsionnants. Ces corps sont appelés selon les auteurs :

- émulsionnants
- émulsifiants
- émulsificateurs
- émulseurs
- contaminants
- émulsifs
- amphiphiles....

Le terme d'émulsionnant semble être le plus correct. Il comprend deux types de corps différents : - des tensioactifs ou surfactifs ou agents de surface ;

- des agents émulsionnants
divers qui sont pour la plupart d'origine naturelle.

Les tensio-actifs

La molécule de ces substances est obligatoirement constituée d'un groupement hydrophile et d'un groupement lipophile. Cette structure particulière leur confère la propriété de pouvoir s'adsorber au niveau de l'interface formée par la phase continue et par la phase dispersée.

Les émulsionnants divers

Ce sont essentiellement des substances d'origine végétale (gommes, alginates, etc ...), d'origine animale (cires, cholestérol etc ...), des solides finement divisés (bentonite, graphite, etc.) Leur mode d'action est différent : elles agissent principalement par une action mécanique en formant une enveloppe rigide autour

de chaque particule dispersée, et en augmentant fortement la phase externe de l'émulsion.

La qualité essentielle d'une émulsion est la stabilité. Celle-ci est directement influencée par la troisième phase ou émulsionnant qui règle les principaux phénomènes de l'émulsification.

Aussi, avant d'aborder les travaux antérieurs concernant la balance hydrophile-lipophile des émulsionnants, et la balance hydrophile-lipophile critique des huiles, est-il nécessaire de faire un bref rappel sur un certain nombre de points importants : phénomènes de surface, classification, structure et mode d'action des surfactifs, différents types d'instabilité et théories de l'émulsification.

II - PHENOMENES de SURFACE

Les problèmes de surface ont pendant longtemps occupé une place prépondérante dans la théorie de l'émulsification.

Ceci se comprend aisément sachant que 1 ml d'huile, dispersé dans 1 ml d'eau, sous forme de particules de $0,01 \mu$ engendre une aire interfaciale de 600 m^2 . L'agrandissement de surface correspond à une énergie libre de surface de 34×10^7 ergs.

Ainsi la mise en contact de plusieurs liquides non miscibles (du fait de leur propre tension superficielle, et de la tension interfaciale nouvellement créée) met en oeuvre d'importantes énergies de surface. Celles-ci sont utiles à connaître afin de les modifier pour permettre l'émulsification. Pour leur compréhension un certain nombre d'ouvrages fondamentaux a été consulté (1)(2)(3)(4)(5)(6)(7)(8).

A) - LIQUIDES PURS

1°/ - TENSION SUPERFICIELLE

La surface d'un liquide est dans un état de tension du fait des forces attractives de Van der Waals, qui agissent sur les molécules qui s'y trouvent. Ces forces sont plus grandes de la part des molécules situées au sein du liquide, que de la part des molécules de surface, il en résulte une attraction des molécules de la surface vers l'intérieur du liquide.

Pour augmenter la surface du liquide, il faut dépenser de l'énergie, car il faut amener des molécules de l'intérieur

du liquide, à la surface. Chaque surface présente une énergie libre correspondant à la somme des forces sollicitant les molécules de la surface vers l'intérieur.

Cette énergie libre de surface (ou énergie libre superficielle) rapportée à l'unité de surface porte le nom de tension superficielle qui est un coefficient positif :

c'est le quotient d'un travail par une surface, ou encore d'une force par une longueur.

La tension superficielle est exprimée dans le système C.G.S. en dyne/cm le plus souvent. Elle est d'autant plus élevée que l'attraction des molécules de la surface vers l'intérieur du liquide est plus forte.

Ainsi, du fait de sa tension superficielle tout liquide tend à s'opposer à l'augmentation de sa surface et toute augmentation correspond à un travail.

$$\Delta W = Y \cdot \Delta S$$

ΔW = travail effectué ou énergie libre de surface

Y = tension superficielle

ΔS = augmentation de surface.

Dans tout système l'énergie libre tend vers un minimum. Ainsi dans un liquide l'énergie de surface a tendance à être la plus faible possible, pour cela la surface tend à être la plus réduite possible.

2°/ - TENSION INTERFACIALE

Lorsque deux liquides non miscibles sont mis en présence, à chaque unité de surface correspond une quantité bien définie d'énergie libre.

Cette énergie libre est caractérisée par la tension interfaciale, exprimée elle aussi dans le système C.G.S. en dyne/cm.

A l'origine de cette énergie libre interfaciale se trouve la résultante des forces attractives agissant sur les molécules de l'interface et qui proviennent de l'une et de l'autre des phases en présence. Les forces d'attraction entre les molécules de deux liquides différents étant plus fortes que celles de chacun des deux liquides pour l'air, et il en résulte que la tension interfaciale est toujours plus petite que la plus grande des deux tensions superficielles.

La tension interfaciale est faible si les forces attractives entre les deux liquides sont grandes, en d'autres termes, plus la tension interfaciale entre deux liquides est faible plus leur adhésion est grande.

Il faut pour que deux liquides A et B coexistent que l'attraction mutuelle des molécules de chaque liquide, soit supérieure à l'attraction des molécules du liquide A pour celles du liquide B.

Dans le cas contraire, c'est-à-dire dans le cas d'une attraction des molécules du liquide A pour les molécules du liquide B supérieure à l'attraction mutuelle des molécules d'un même liquide, il y a miscibilité et la tension interfaciale est nulle.

Selon la règle d'Antonov la tension interfaciale entre deux liquides, chacun étant saturé par l'autre, est égale à la différence des tensions superficielles des deux liquides

$$\gamma_{AB} = \gamma_A - \gamma_B.$$

Lorsque deux liquides non miscibles sont dispersés l'un dans l'autre par agitation la tension interfaciale s'oppose à l'augmentation de l'aire interfaciale.

L'énergie libre de surface rend le système dispersé thermodynamiquement instable. Les particules dispersées, fortement énergétiques, tendent à se regrouper de façon à diminuer leur surface totale et à réduire leur aire interfaciale.

Tout travail W , ou toute variation de l'énergie libre de surface ΔF , apportée par la division en petites particules est donnée par la formule

$$\Delta F = \gamma_{AB} \cdot \Delta A$$

ΔF : Variation de l'énergie libre de surface,

γ_{AB} : Tension interfaciale,

ΔA : Augmentation de l'aire interfaciale.

Pour atteindre l'état stable, le système tend à réduire l'énergie libre de surface ; l'équilibre est atteint lorsque que $\Delta F = 0$. En principe cette condition peut être réalisée soit par réduction de la tension interfaciale, soit par diminution de l'aire interfaciale.

Toutefois dans le cas d'une émulsion, cette condition ne peut être atteinte que par réduction de la tension interfaciale. Toute diminution de l'aire interfaciale se traduirait en effet par la floculation, phénomène inverse de l'émulsification.

Pour favoriser la dispersion, autrement dit pour augmenter considérablement l'aire interfaciale, il devient utile de connaître la tension interfaciale engendrée par le contact des liquides en présence, afin de lutter contre elle en l'abaissant à l'aide de substances appropriées. C'est à ce titre qu'il est intéressant de considérer les notions de travail d'adhésion et de travail de cohésion ainsi que celle de coefficient d'étalement.

3°/ - TRAVAIL d'ADHESION - TRAVAIL de COHESION

COEFFICIENT d'ETALEMENT :

3.1) - Travail d'adhésion :

Lorsque deux liquides non miscibles A et B sont en présence, le travail d'adhésion (W_A) est en relation avec la force d'attraction des molécules du liquide A pour les molécules du liquide B.

Le travail d'adhésion correspond très exactement à l'énergie nécessaire pour séparer à partir des deux liquides (liquide A déposé sur liquide B) une même unité de surface, c'est-à-dire pour créer deux nouvelles surfaces de même valeur. Le travail d'adhésion est autrement dit l'énergie demandée pour briser l'attraction entre les molécules de deux liquides différents.

Il est fonction des tensions superficielles des deux liquides de sorte qu'à l'équilibre :

$$W_A = Y_A + Y_B - Y_{AB} .$$

Y_A : Tension superficielle du liquide A,

Y_B : Tension superficielle du liquide B,

Y_{AB} : Tension interfaciale entre le liquide A et le liquide B.

Ces valeurs se rapportent à une surface plane fictive d'aire égal à 1 cm^2 .

Cette relation montre que le travail d'adhésion est égal aux tensions superficielles nouvellement créées $Y_A + Y_B$ moins la tension interfaciale qui a été détruite lors du processus de séparation des deux liquides.

Dans le cas de deux liquides partiellement miscibles il faut prendre des tensions superficielles légèrement différentes de celles des liquides purs. Compte-tenu de cette rectification le travail d'adhésion peut être calculé directement grâce à la relation précédente.

Le travail d'adhésion de deux liquides, dépend beaucoup plus de la présence dans la molécule de certains groupements fonctionnels que de la taille même de la molécule. C'est ainsi (tableau 2) que le travail d'adhésion à l'eau, est beaucoup plus grand pour les alcools que pour les carbures. Il est en revanche à peu près le même pour tous les alcools supérieurs quelle que soit la longueur de la chaîne.

Substances	Travail d'adhésion
Carbures paraffiniques	36 à 48
Carbures aromatiques	63 à 67
Dérivés halogénés	66 à 84
Alcools primaires	92 à 97
Acides	90 à 100
Nitriles	90 environ
Esters	75 environ

Tableau n° 2

Exemples de travail d'adhésion à l'eau à 20°C en erg/cm^2 .

3.2) Travail de cohésion :

Contrairement au travail d'adhésion, le travail de cohésion (W_C) est en relation avec la force d'attraction des molécules d'un même liquide entre elles ; ainsi le travail de cohésion d'un liquide (liquide A par exemple) correspond à l'énergie nécessaire pour séparer en deux, une colonne de liquide de 1 cm^2 . Ce travail correspond au double de la tension superficielle du liquide considéré :

$$W_C = 2 \gamma_A .$$

En effet : deux surfaces identiques sont créées avec la même tension superficielle.

: l'augmentation de surface correspond à 1.

: il n'y a pas de tension interfaciale puisqu'il s'agit des molécules du même liquide.

Le tableau 3 représente le travail de cohésion de différents liquides. Dans le cas des hydrocarbures le travail de cohésion augmente de trois ergs par atome de carbone.

Les substances iso ont une énergie de cohésion plus faible que les produits normaux correspondants. Ceci indiquant que les forces attractives de Van der Waals sont moins grandes.

Substances	Nombre d'atomes de carbone	Travail de cohésion
Benzène	6	57,7
Ethyl-benzène	8	59,2
o. xylène	8	59,8
p. xylène	8	56,7
Mésytilène	9	57,0
p. cymène	10	56,2

Tableau n° 3

Relation entre le nombre d'atomes de carbone et le travail de cohésion, à 20°C en erg/cm².

3.3) Coefficient d'étalement :

Selon HARKINS (2) le coefficient d'étalement S (spreading) d'un liquide sur un autre est égal à la différence entre le travail d'adhésion et le travail de cohésion :

$$S = W_A - W_C .$$

L'intérêt de S tient au fait qu'il permet de prévoir le comportement d'un liquide A en présence d'un liquide B .

Il n'y a en effet étalement de A sur B que si le coefficient de A est positif. Autrement dit l'étalement n'est possible que si le travail d'adhésion est supérieur au travail de cohésion

$$W_A - W_C > 0$$

$$W_A > W_C$$

$$\gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} > 2 \gamma_A$$

$$\gamma_B - \gamma_{AB} > \gamma_A .$$

Donc, lorsque deux liquides non miscibles sont en contact, il y a étalement du liquide A sur le liquide B si la tension superficielle du liquide A est inférieure à la tension superficielle du liquide B moins leur tension interfaciale.

Inversement, il n'y a pas étalement lorsque la tension superficielle du liquide A est supérieure à la tension superficielle du liquide B moins la tension interfaciale.

Le tableau 4 représente quelques valeurs trouvées dans la littérature. Il montre certaines substances présentant

- soit une tension superficielle relativement élevée et un coefficient d'étalement négatif sur l'eau ,
- soit une tension superficielle faible et un coefficient d'étalement positif sur l'eau.

Substances	Tension superficielle de substances pures à 20°C Dynes/cm	Coefficient d'étalement sur l'eau à 20°C
Mercure	485	- 787
Tétrabromure d'acétylène	49,67	- 15,74
Huile d'olive	35,8	+ 14,1
Tétrachlorure de carbone	26,9	+ 1,1
n - Octane	21,77	0,22
n - Hexane	18,43	3,27
Ethyl - Ether	17,10	45

Tableau n° 4

Relation entre tension superficielle et coefficient d'étalement.

Cette classification en deux catégories n'est pas valable pour tous les liquides, et il se présente quelquefois des anomalies.

- Un liquide ayant une tension superficielle relativement élevée peut présenter un coefficient d'étalement assez fortement positif : huile d'olive.
- Un liquide ayant un coefficient d'étalement positif peut ne pas s'étaler : tétrachlorure de carbone.

Le caractère polaire ou non polaire de la substance déposée, influence l'étalement ; en règle générale les substances polaires ont tendance à s'étaler, les substances peu polaires ou non polaires ont au contraire tendance à ne pas s'étaler.

Ainsi, sur l'eau, l'alcool a un coefficient d'environ 35, tandis que l'octane a un coefficient d'environ 0,22. En résumé, il faut surtout retenir qu'il y a étalement d'un liquide A sur un liquide B si la tension superficielle du liquide B est grande et si la tension superficielle du liquide A est faible.

Ainsi sur l'eau qui a une tension superficielle élevée, beaucoup de liquides organiques s'étalent car leurs tensions superficielles sont relativement petites.

Dans le cas des émulsions il est évident qu'il ne doit pas y avoir étalement, sinon les particules dispersées perdent peu à peu leur individualité, à la limite elles forment une couche unique et se séparent de la phase continue.

B) - SOLUTIONS

Dans le cas d'un liquide pur l'énergie libre superficielle d'une masse donnée ne peut être abaissée que par diminution de l'aire totale de sa surface libre. Dans le cas d'une solution, le problème est différent. Soit un corps X dissous dans un solvant B ; si l'attraction (forces de Van der Waals) des molécules du solvant B est moindre pour les molécules du corps X que pour celles de B, les molécules de X sont expulsées à la surface du liquide où elles forment une couche plus concentrée qu'à l'intérieur.

L'attraction du liquide B sur la couche des molécules de X est inférieure à celle qui existait auparavant et ainsi la tension superficielle du soluté est moindre que celle du solvant pur.

Dans le cas d'une solution l'énergie libre superficielle peut être diminuée non seulement en diminuant l'aire de la sur-

face mais aussi en concentrant au niveau de cette dernière le constituant dont les molécules possèdent le champ de forces attractives le moins intense. Tout corps qui, ajouté à un liquide quelconque, augmente sa tension superficielle est considéré comme adsorbé négativement, ses molécules sont situées à l'intérieur du liquide même. C'est le cas de la plupart des sels minéraux. Au contraire, tout corps qui, ajouté à un liquide quelconque diminue sa tension superficielle est considéré comme adsorbé positivement, ses molécules sont adsorbées à la surface du liquide. Dans le cas de systèmes binaires (solvants et corps dissous) la relation mathématique unissant l'adsorption à la diminution de la tension superficielle a été établie par GIBBS à l'aide d'une méthode thermodynamique.

Pour les solutions binaires diluées, le coefficient d'activité du corps dissous étant égal à 1, la formule est :

$$\Gamma^2 = - \frac{c}{RT} \cdot \frac{dy}{dc}$$

- Γ^2 = excès superficiel du corps dissous par cm^2 de surface
 c = concentration en surfactifs
 R = constante des gaz parfaits.
 T = température absolue
 $\frac{dy}{dc}$ = variation de la tension superficielle avec la variation de concentration.

La quantité Γ^2 dite "excès" superficiel par unité de surface est par définition la différence entre deux quantités : la quantité de corps dissous dans un volume donné de la solution contenant l'unité de surface de la surface libre et la quantité du corps dissous dans le même volume de la solution sans surface libre.

Selon l'équation de Gibbs l'excès superficiel d'un corps dissous est proportionnel à sa concentration dans la solution et au taux de variation de la tension superficielle par rapport à la concentration.

L'étude de la modification de la tension superficielle d'une solution en fonction de la concentration des composés dissous a mis en évidence trois types de cas (figure 1) :

1^{er} cas : La tension superficielle de la solution croît (de quelques dynes/cm au maximum) lorsque la concentration de la substance augmente (chlorure de potassium, hydroxyde de sodium, etc). C'est l'adsorption négative : la concentration du produit est plus faible à l'interface que dans la solution (type I figure 1).

2^{ème} cas : La tension superficielle diminue lorsque la concentration de la substance augmente. Dans le cas du laurate de sodium par exemple, la diminution est très nette aux faibles concentrations puis elle se ralentit et s'atténue peu à peu (type II figure 1). La courbe est en accord avec la formule de Gibbs.

3^{ème} cas : Celui-ci se produit avec les substances fortement tensio-actives. Lorsque la concentration croît, il y a d'abord diminution rapide de la tension superficielle jusqu'à un minimum. Ensuite la tension superficielle s'élève notablement avant de se stabiliser (type III figure 1).

A priori ceci semble en contradiction avec l'équation de Gibbs.

La partie ascendante de la courbe semble, en effet, indiquer une adsorption négative. Toutefois à ce niveau les tensions superficielles sont encore très faibles et l'adsorption reste positive.

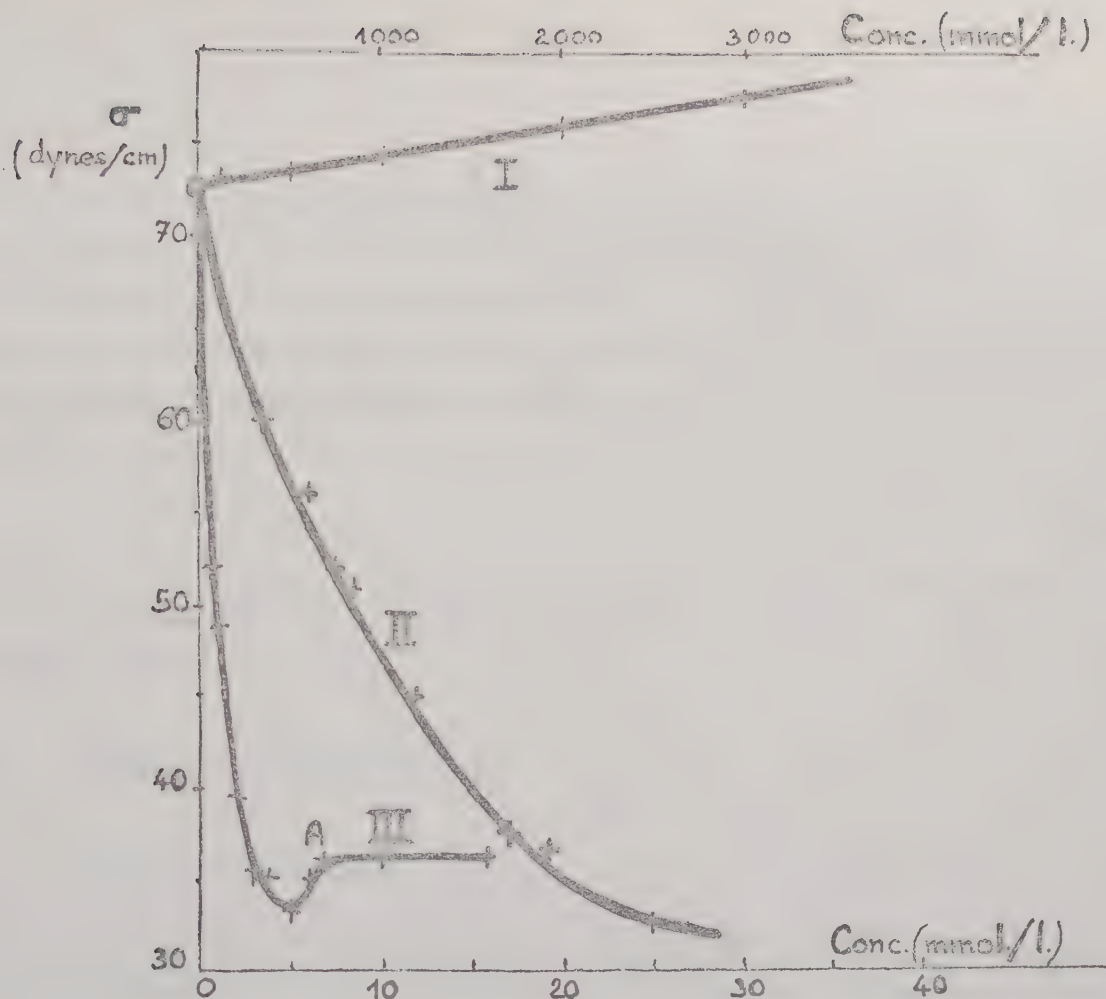


Figure n° 1: Variations de la tension superficielle en fonction de la concentration d'une solution. (2)

De toute façon, l'équation de Gibbs n'est applicable qu'à la première partie de la courbe c'est à dire aux solutions diluées pour lesquelles les concentrations peuvent être assimilées aux activités.

Le minimum de la courbe comme l'a montré ALEXANDER (1) correspond au début de la formation des micelles de surfactifs (concentration micellaire critique) et au delà l'équation de Gibbs ne peut plus être appliquée.

Tout ce qui vient d'être dit sur le coefficient d'étalement et sur le comportement des surfactifs en solution laisse prévoir le rôle de ces derniers dans les émulsions.

En s'adsorbant positivement les surfactifs modifient les tensions superficielles et la tension interfaciale. Ils permettent d'obtenir une tension interfaciale très faible ainsi qu'un étalement nul et ils réduisent le travail nécessaire à l'augmentation de la surface engendrée par la dispersion.

III - CLASSIFICATION des SURFACTIFS

Comme il vient d'être dit, les phénomènes d'émulsification sont nettement influencés par une série de corps appelés tensio-actifs ou surfactifs, ou encore agents de surface.

Avant d'aborder leur structure puis leur mode d'action, il est nécessaire de rappeler brièvement leur classification dans laquelle ne figureront que les émulsionnants les plus utilisés (4).

1°/ - SURFACTIFS ANIONIQUES

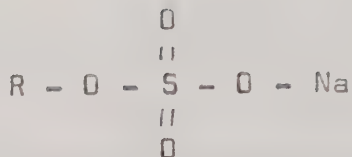
1.1) - Les savons :

Les savons sont des sels d'acides saturés ou insaturés de C_{12} à C_{18} . Ils ont comme formule générale $R \cdot COOM$ et comprennent principalement :

- les savons alcalins : savons de sodium, potassium et ammonium,
$$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16} \text{COO Na} \longrightarrow \underbrace{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}}_{\text{partie lipophile}} \underbrace{\text{COO}^- \text{Na}^+}_{\text{partie hydrophile}} \text{ (stéarate de sodium)}$$
- les savons métalliques : savons de calcium, magnésium, zinc ou aluminium.
- les savons de bases organiques : savons de triéthanolamine.

1.2) Les dérivés sulfatés :

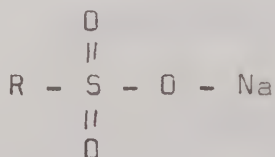
Les dérivés sulfatés les plus utilisés sont des sels de sodium, d'esters sulfuriques, d'alcools gras. Ils ont pour formule générale



Les principaux surfactifs de ce groupe sont le lauryl, le cetyl et le stéarylsulfate de sodium.

1.3) Les dérivés sulfonés :

Les dérivés sulfonés ont pour formule générale



Les surfactifs de cette série les plus employés actuellement sont :

- le dioctylsulfosuccinate de sodium,
- le dodecylbenzène sulfonate de sodium.

Ils sont moins hydrolysables que les dérivés sulfatés, et en outre présentent l'avantage sur les savons de supporter la présence de calcium dans l'eau.

Les surfactifs anioniques sont compatibles avec les surfactifs non ioniques, mais incompatibles avec les surfactifs cationiques. Ils présentent quelques incompatibilités et peuvent être irritants pour la peau et les muqueuses.

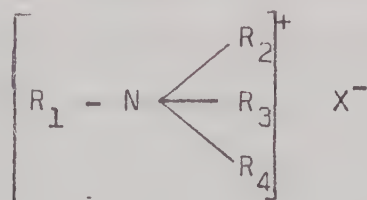
Ils ne sont actifs que dans la zone des pH alcalins.

2°/ - SURFACTIFS CATIONIQUES

Il y a deux catégories de surfactifs cationiques :

- la première catégorie est constituée de longues chaînes d'amines primaires, secondaires et tertiaires ou d'amines éthoxylées;
- la deuxième catégorie est constituée de sels d'ammoniums quaternaires.

Ils ont pour formule générale



Un des surfactifs le plus représentatif de ce groupe est le bromure de triéthylammonium.

Ces émulsionnants sont solubles dans l'eau et sont fortement adsorbés par les surfaces chargées négativement. Comme la plupart des surfaces en contact avec l'eau portent des charges négatives les surfactifs cationiques sont plus rapidement attirés à la surface que les autres surfactifs.

Ils sont compatibles avec les surfactifs non-ioniques, mais incompatibles avec les surfactifs anioniques avec lesquels ils précipitent en solution aqueuse.

Ils présentent quelques incompatibilités et sont irritants.

Ils ne sont actifs que dans la zone des pH acides.

3°/ - SURFACTIFS NON-IONIQUES

Ils sont habituellement classés d'après la nature de la liaison qui unit la partie hydrophile à la partie lipophile.

3.1) Les surfactifs à liaison ester :

La formule générale est $R \cdot \text{COO} \cdot R'$.

- R est la chaîne hydrocarbonée lipophile d'un acide gras (de C_{12} à C_{18} le plus souvent).
 - R' est la partie hydrophile et peut être un polyol ou une chaîne polyoxyéthylénée plus ou moins longue.
- Esters de glycols.-
- - - - -

Les surfactifs les plus importants sont les stéarates d'éthylène glycol, de diéthylène glycol et de propylène glycol. En réalité, les acides gras qui estérifient ces alcools sont des mélanges d'acide stéarique et palmitique. Etant donné la longueur de la chaîne d'acides gras par rapport à la partie hydrophile, ce sont des émulsionnants du type E/H.

- Esters du glycérol.-
- - - - -

Les produits commerciaux sont formés d'un mélange de mono, de di et de triglycérides d'acides gras. Le plus important dans cette série est le stéarate de glycérol, qui est un émulsionnant du type E/H.

- Esters de polyoxyéthylène-glycols.-
- - - - -

Ce sont des mélanges de monoesters et de diesters d'acides gras et de polyoxyéthylène-glycols. Ils diffèrent entre eux par la nature de l'acide gras et aussi par le nombre de molécules d'oxyde d'éthylène condensées. Ainsi, il est possible d'obtenir des esters contenant 10, 20, 50 et même 100 groupements d'oxyde d'éthylène.

Les condensats ne sont pas des substances chimiques bien définies, mais des mélanges de produits plus ou moins condensés. La répartition suit sensiblement la loi de Poisson.

Les émulsionnants les plus importants de cette série sont le stéarate de polyoxyéthylène-glycol 300 et toute une série d'émulsionnants commercialisés sous différents noms selon les fabricants (9).

- Esters de sorbitanne.-
- - - - -

Ces surfactifs sont des esters d'acides gras à poids moléculaire élevé de C_{12} à C_{18} et de produits de déshydratation du sorbitol (1,5-anhydrosorbitol, 1,4-anhydrosorbitol, et 1, 4, 3, 6-dianhydrosorbitol). Les produits les plus utilisés sont des monoesters qui diffèrent entre eux par la nature de l'acide gras. Ils sont commercialisés sous différents noms (9).

Ce sont surtout des surfactifs lipophiles, ils sont utilisés comme émulsionnants du type E/H.

- Esters de sorbitanne polyhydroxyéthylés.-
- - - - -

Ces produits sont des monoesters de sorbitanne sur les OH desquels sont condensées un certain nombre de molécules d'oxyde d'éthylène. Ils diffèrent entre eux, comme les esters de sorbitanne, par la nature de l'acide gras et quelquefois par le nombre de molécules d'oxyde d'éthylène condensées.

Les surfactifs de ce groupe sont commercialisés sous différents noms (9).

Du fait de la présence des groupements d'oxyde d'éthylène ces surfactifs sont des émulsionnants du type H/E.

- Esters de saccharose.-
- - - - -

Ils sont obtenus par alcoololyse d'un ester méthylique d'acide gras au moyen du saccharose dans le diméthylformamide et en présence de catalyseurs alcalins : la partie hydrophile est constituée par l'holoside.

Ces produits posent encore de nombreux problèmes de fabrication à l'échelon industriel, mais leur absence de toxicité et la possibilité de pouvoir obtenir des émulsionnants à hydrophilie bien déterminée permet de penser qu'ils seront de plus en plus utilisés.

3.2) Les surfactifs à liaison éther :

La formule générale de ces substances est $R-O-R'$.

- R est la chaîne hydrocarbonée lipophile d'un alcool gras (de C_{12} à C_{18} le plus souvent), d'un alcoylphénol ou d'un mercaptan. Ils ont l'avantage de n'être pas saponifiables.

- Ethers d'alcools gras et de polyoxyéthylène-glycols.-

Ils ont pour formule générale :



Les surfactifs de ce groupe diffèrent entre eux par la nature de l'alcool gras et le nombre de molécules d'oxyde d'éthylène condensées.

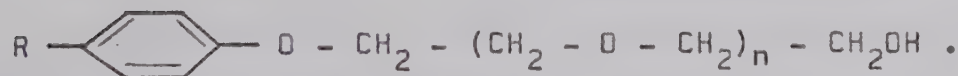
Selon le nombre de groupements oxyde d'éthylène il est possible d'obtenir avec un même alcool gras des émulsionnants du type E/H ou du type H/E.

Comme les esters polyhydroxyéthylés, les surfactifs de ce groupe ne sont pas des produits purs mais des mélanges de produits plus ou moins riches en oxyde d'éthylène. La répartition suit également la loi de Poisson.

Parmi les surfactifs commercialisés appartenant à ce groupe figurent notamment les BRIJ. Le nom commercial est suivi en règle générale d'un numéro à deux chiffres : le premier dépend de la longueur de l'alcool gras, donc reflète la lipophilie, le second dépend du nombre de molécules d'oxyde d'éthylène condensées, donc reflète l'hydrophilie.

- Ethers de phénols et de polyoxyéthylène-glycols.-

Ces substances répondent à la formule générale :



Ils diffèrent entre eux par la nature de la partie lipophile et par le nombre de molécules d'oxyde d'éthylène condensées. Les principaux phénols utilisés sont les octyl, nonyl et dodécyl phénols.

- Ethers de mercaptans et de polyoxyéthylène-glycols.-

Ces substances répondent à la formule générale



Ils sont relativement peu utilisés.

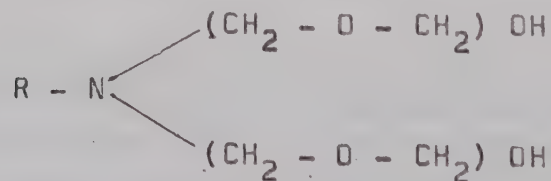
3.3) Les surfactifs à liaison amide :

Les substances de ce groupe résultent de la condensation d'un certain nombre de groupements oxyde d'éthylène sur un amide gras. Les amides les plus utilisés sont : les amides lauriques et divers autres amides d'acides gras d'origine animale et végétale. Leur formule générale est :



3.4) Les surfactifs à liaison amine :

Ces substances ont comme formule générale :



Elles sont amphotères c'est à dire qu'elles sont anioniques en solution alcaline et cationiques en solution acide. Au fur et à

mesure que le nombre de molécules d'oxyde d'éthylène condensées sur l'amine croît le produit prend de plus en plus les caractères des surfactifs non ioniques. Les produits les plus employés sont les lauryl et les stéarylamine.

- Il faut mentionner ici les surfactifs amphotères ou ampholytes. Ces produits forment des cations en milieu acide et des anions en milieu alcalin.

Comparaison des trois types de surfactifs

- 1) Les surfactifs anioniques et cationiques présentent de nombreuses incompatibilités qui limitent leur emploi. Ils ne sont actifs que dans une zone donnée de pH. Ils sont sensibles aux sels dissous, et en particulier aux sels de calcium des eaux dures. Ils sont souvent irritants pour la peau et les muqueuses. Les produits les plus employés parmi ces substances sont certains savons alcalins ou de bases organiques et certains dérivés sulfatés.
- 2) Les surfactifs non-ioniques ne possèdent généralement pas ces inconvénients, et sont de ce fait beaucoup plus employés.

Leurs avantages peuvent être résumés comme suit :

- Stabilité chimique (bases, acides, sels).
- Compatibilité avec les surfactifs anioniques et cationiques.
- Stabilité physique (chaleur).
- Absence de caractère irritant.
- Solubilité dans de très nombreux solvants.
- Gamme étendue de produits à caractère lipophile ou hydrophile.

Les produits les plus employés parmi les surfactifs non-ioniques sont ceux à liaisons ester, puis ceux à liaison éther en particulier les éthers d'alcools gras et de polyoxyéthylène-glycols.

IV - STRUCTURE et MODE d'ACTION des EMULSIONNANTS

1 - STRUCTURE

Tous les surfactifs ont obligatoirement une structure amphiphile. Chaque molécule est formée d'une partie polaire ou hydrophile, et d'une partie apolaire ou lipophile. Ils sont classiquement représentés par la figure n° 2 :

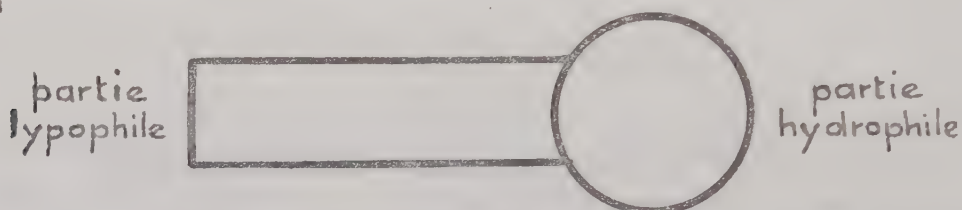


Figure n° 2. Représentation schématique d'une molécule de surfactif.

- Le groupement hydrophile est constitué le plus souvent par des restes carboxyliques, sulfatés ou sulfonés.

- le groupement lipophile est généralement une longue chaîne hydrocarbonée.

Selon la proportion respective des deux groupements les tensio-actifs ont des propriétés différentes : ils peuvent être mouillants, anti-moussants, émulsionnants du type E/H ou H/E, moussants, détergents ou solubilisants.

De toute façon un surfactif n'est un émulsionnant actif que si les deux groupements sont équilibrés. Ainsi l'alcool éthylique n'est pas émulsionnant car il est totalement miscible à l'eau. L'alcool cétylique en revanche est faiblement émulsionnant. Il a comme l'alcool éthylique une fonction alcoolique donc un

groupement polaire hydrophile, mais sa longue chaîne hydrocarbonée l'empêche d'être totalement miscible à l'eau.

Pour augmenter les qualités émulsionnantes de cet alcool, il suffit de l'équilibrer en le condensant à quelques molécules d'oxyde d'éthylène. Selon la quantité d'oxyde d'éthylène condensée il est possible d'obtenir un corps à hydrophilie ou à lipophilie plus ou moins prononcée.

Les émulsionnants dont la partie lipophile est prédominante orientent les émulsions vers le sens Eau dans Huile.

Les émulsionnants à partie hydrophile prédominante orientent les émulsions vers le sens Huile dans Eau.

2 - MODE d'ACTION

2 - 1) Formation et structure d'un film interfacial

Lorsqu'un émulsionnant est introduit dans un système formé de deux liquides non miscibles, la partie lipophile est plus attirée par le liquide apolaire que par le liquide polaire et inversement. Ainsi, dans les émulsions, les émulsionnants s'orientent toujours en fonction de ces affinités. Leurs molécules sont adsorbées à l'interface, la partie polaire tournée vers l'eau et la partie apolaire tournée vers l'huile. Pour une concentration suffisante, les molécules se disposent parallèlement les unes par rapport aux autres et forment un film autour de chaque particule dispersée (figure 3).

Selon la nature, la concentration et les conditions opératoires, il apparaît par adsorption, des films interfaciaux du type gazeux non orienté, du type liquide fortement condensé, du type gel

ou du type solide. L'état que prend le film a été étudié notamment par DEVAUX (10), par ADAM (11), par MARCELLIN (12) et par ALEXANDER (13).

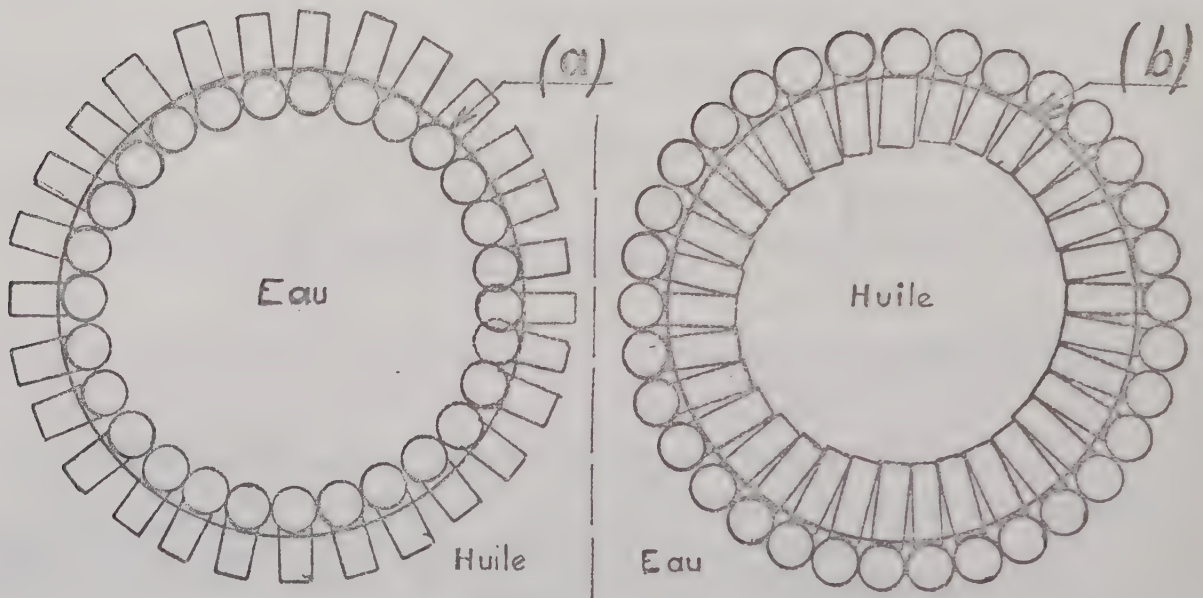


Figure n° 3: Représentation schématique d'un film d'émulsifiants à l'interface eau-huile (a) et huile-eau (b).

L'hypothèse de la formation d'un film monomoléculaire tel que LANGMUIR (14) l'observa dans le cas de l'étalement d'un acide gras sur de l'eau, semble peu probable dans le cas des émulsions. Diverses hypothèses ont été formulées. LYONS (15) a suggéré que l'action émulsionnante des savons était d'ôe à l'existence d'une couche bimoléculaire de savon à l'interface huile-eau.

BANCROFT (16) a émis l'hypothèse que l'émulsifiant ne formait ni couche monomoléculaire ni couche bimoléculaire mais réellement une phase distincte entre la phase dispersée et la phase dispersante ayant deux tensions interfaciales bien différentes, l'une vis à vis de la première phase, l'autre vis à vis de la deuxième. Le même auteur admettait la conséquence suivante : Lorsque la tension du film par rapport à l'eau est inférieure à celle qu'il a par rapport à l'huile le film s'incurve vers l'huile donnant une émulsion H/E et réciproquement.

En fait, c'est surtout SCHULMAN et ses collaborateurs qui ont expliqué le phénomène en mettant en évidence l'association qui se produit à l'interface entre les émulsifiants pour donner des films appelés mixtes ou complexes (17) (18). Ces auteurs ont démontré que l'obtention d'émulsions stables du type H/E nécessite la présence de deux agents émulsifiants, dont l'un est plus hydrophile que l'autre, et ils pensaient que les associations se réalisaient dans le film en proportions stoechiométriques.

Depuis, d'autres études ont été faites sur la structure du film, notamment par DERVICHIAN (19) et par SAÏAS (20). Ces deux auteurs ont montré que dans certains cas, le film optimal est obtenu avec des quantités égales des deux constituants, tandis que dans d'autres, l'un des deux émulsifiants doit être en excès. Dans ces cas là, la phase aqueuse, s'il s'agit d'émulsions H/E, doit contenir un excès de l'émulsifiant hydrophile.

Deux modes de liaisons interviendraient dans ces complexes : des liaisons de Van der Waals et des associations entre dipôles.

2 - 2) Rôle du film interfacial

Le film formé autour d'une particule dispersée est efficace notamment par :

- l'abaissement de la tension interfaciale qu'il provoque entre les deux liquides en présence.
 - son pouvoir tiers-solvant.
 - ses propriétés mécaniques.
 - les phénomènes électriques qu'il confère aux particules.
- L'abaissement de la tension interfaciale et le pouvoir tiers-solvant font partie des facteurs qui contribuent à la formation de l'émulsion. Ils interviennent dès le début de l'émulsification.
- Les propriétés mécaniques et les phénomènes électriques sont des facteurs qui contribuent au maintien de l'émulsion. Ils n'interviennent qu'après l'émulsification.

2 - 2.1) Action sur la tension interfaciale - Pouvoir tiers-solvant : En s'adsorbant à l'interface sous forme d'un film, les émulsionnants, comme il a été dit précédemment, diminuent la tension interfaciale et facilitent l'agrandissement de l'aire interfaciale. En outre, s'ils sont bien choisis, ils permettent l'obtention d'un coefficient d'étalement correct, donc le maintien de la dispersion du liquide sous forme de particules.

Outre ces propriétés, le film d'émulsionnants adsorbé à l'interface, possède d'autres caractéristiques qui contribuent d'une façon complémentaire (sinon opposée) à assurer et à maintenir l'émulsification.

Il faut se rappeler en effet qu'une émulsion est une solubilisation incomplète d'un liquide dans un autre, puisque une des limites de la dispersion est la solubilisation, qui se produit lorsqu'apparaissent des micelles de surfactif. Celui-ci placé à l'interface peut être considéré comme tiers-solvant de la phase continue. Ainsi DERVICHIAN et LACHAMPT (21) considèrent l'émulsionnant comme un corps qui enveloppe les gouttelettes et les rend solubles superficiellement, s'opposant ainsi aux forces de cohésion qui tendraient à les faire fusionner. Il a été démontré que le pouvoir tiers-solvant d'un émulsionnant est lié à son degré d'hydrophilie (22). De toute façon, il est probable que les phénomènes de surface sont intimement liés aux phénomènes de solubilisation ; ainsi lorsque la tension interfaciale diminue, il apparaît à la limite une interface nulle, donc une solubilisation.

D'une manière générale l'émulsionnant influe selon sa structure, soit dans le sens des phénomènes de surface, soit dans le sens des phénomènes de solubilisation. Ces phénomènes sont complémentaires. Ils assurent de la même façon une augmentation de stabilité au système dispersé.

2 - 2.2) Action mécanique : Pour les émulsions du type H/E, le film d'émulsionnants le plus favorable semble être celui se présentant sous la forme "liquide condensé" (23). Il est alors doué d'une viscosité superficielle, et d'une certaine élasticité. Sa viscosité lui permet de jouer un rôle protecteur autour des particules en les empêchant de fusionner, et, en outre, grâce à son élasticité les particules peuvent subir un choc mécanique violent sans se rompre.

Pour les émulsions du type E/H, le film peut être rigide et cependant donner des qualités convenables aux particules qu'il

entoure puisque celles-ci ne sont pas parfaitement sphériques mais le plus souvent polyédriques.

Les propriétés mécaniques des films sont les seules qui permettent d'expliquer la formation d'émulsions par l'emploi d'une poudre insoluble.

2 - 2.3) Phénomènes électriques : De chaque côté de toute interface séparant deux phases, existe en général une différence de potentiel électrique. Une phase prend une charge nettement négative (excès d'électrons) l'autre phase prend une charge nettement positive (déficit en électrons). Cette différence de potentiel provient d'une distribution inégale de particules chargées ou d'orientation de dipôles.

Les charges ainsi présentes dans chaque phase à la surface de séparation constituent une "couche double".

Dans un système dispersé l'origine des charges électriques provient (24) :

- soit d'une ionisation lorsque l'émulsionnant utilisé est ionique ,
- soit d'une adsorption d'ions provenant du milieu aqueux ,
- soit d'une friction entre les particules dispersées et le milieu.

Une émulsion du type H/E a la plupart du temps des particules dispersées chargées négativement même avec des émulsionnants non ioniques. Ces charges auraient plusieurs origines : notamment l'adsorption préférentielle des ions OH^- de la phase aqueuse sur les particules dispersées (25), ou la différence de

constante diélectrique entre les deux liquides en présence. En effet, selon la règle empirique de Coehn : "Une substance qui a une constante diélectrique élevée (c'est le cas de l'eau) est chargée positivement lorsqu'elle est en contact avec une substance qui a une constante diélectrique peu élevée". (26)

Les charges électriques qui entourent chaque particule dispersée préviennent leur coalescence à cause de leur mutuelle répulsion et l'effet répulsif peut être chiffré. Il dépend en effet de plusieurs facteurs qu'il est possible de mesurer, notamment la distance entre les particules, le rayon de la particule, la différence de potentiel des particules (6)(7)(27).

Pour expliquer la nature intime des phénomènes électriques à l'interface plusieurs théories ont été avancées. Les plus importantes sont celles d'Helmholtz, de Gouy et de Stern.

- La théorie d'HELMHOLTZ remonte à 1879 (28)(29). Cet auteur admettait que des ions d'une seule et même charge étaient fortement adsorbés à la surface de la particule, et que parallèlement à eux, distante d'une molécule environ, se trouvait une couche d'ions de signe opposé. Il résultait de cette disposition une chute brutale de potentiel autour de chaque particule. Cette double couche pouvait être assimilée à un condensateur (figure n° 4).

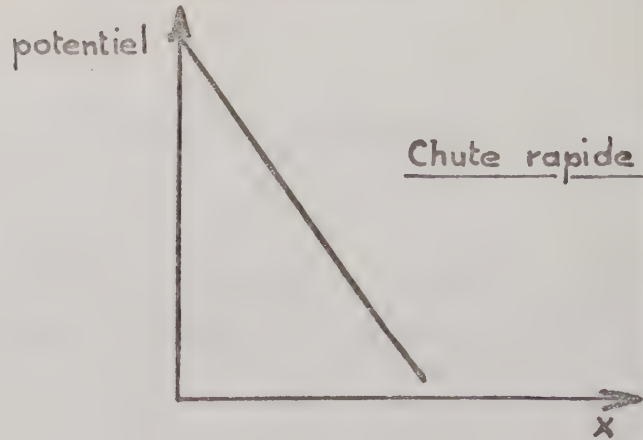
- La théorie de GOUY (30)(31)(32) avançait quant à elle, que la particule dispersée n'était pas entourée de deux couches concentriques de charges opposées, mais qu'il se formait une couche chargée d'un certain signe à laquelle faisait face une couche diffuse d'ions s'étendant dans le milieu environnant (par suite de l'agitation thermique). Comme l'indique la figure n° 4 il résultait de cette disposition une chute graduelle de potentiel autour de chaque particule.

Couche d'HELMOLTZ

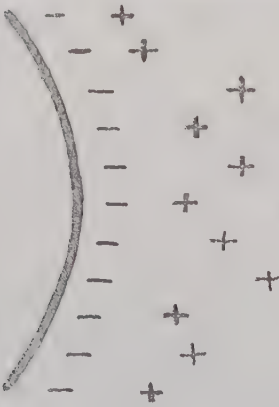


fixe

Potentiel d'HELMOLTZ

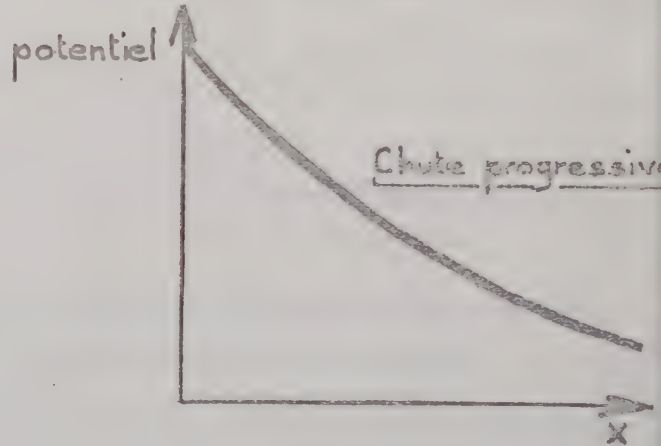


Couche de GOUY

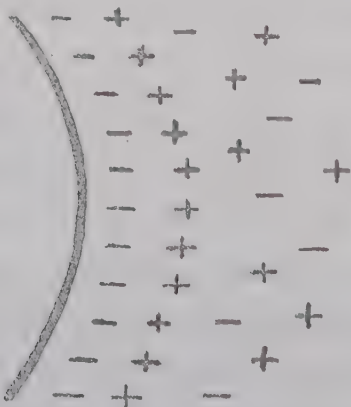


diffuse

Potentiel de GOUY

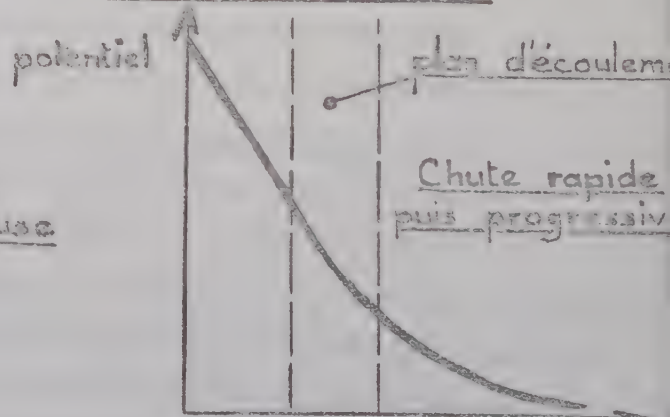


Couche de STERN



fixe
et diffuse

Potentiel de STERN



Le potentiel mesuré au plan d'écoulement correspond au Zetapotential

Figure n° 4: Représentation des phénomènes électriques à l'interface huile -eau selon les différentes théories.

- En fait, un compromis entre les deux théories précédentes a été établi par STERN (33). Selon cet auteur, il y a :

- a) une couche formée de deux rangées de charges de signes opposés, adhérant fortement à l'interface rigide. Cette couche est compacte grâce aux forces électrostatiques et aux forces de Van der Waals, qui sont assez puissantes pour dépasser l'agitation thermique.
- b) une couche diffuse de charges de signes opposés, s'étendant dans le milieu environnant. Cette couche où prédominent des ions de signe opposé à celui des ions actifs, fait, dans beaucoup de cas, sentir son influence à des distances supérieures au diamètre moléculaire moyen (figure n° 4).

A la suite de STERN, DEBYE et HÜCKEL (34) ont précisé la distribution ionique à l'intérieur de la couche diffuse. Selon ces auteurs les ions ont une grande influence mutuelle, et chacun d'entre eux est soumis à une "atmosphère ionique" qui influe fortement sur sa distribution.

Cette atmosphère ionique résulte de deux forces :

- a) les forces attractives et répulsives d'ordre électrique qui orientent et régularisent la distribution des ions.
- b) les forces thermiques qui tendent à agir à l'encontre d'un tel arrangement. ⁽¹⁾

Actuellement, la théorie de STERN est la plus satisfaisante, et il est possible grâce à elle de schématiser les phénomènes électriques à l'interface d'une particule dispersée.

(1) Certains auteurs (35, 36) ont suggéré la présence d'une double couche électrique, des deux côtés à la fois de la particule dispersée ; mais il semblerait que seule, celle s'étendant dans le milieu continu aurait une influence. (37)

Soit une émulsion du type H/E contenant un émulsifiant anionique : les particules dispersées, chargées négativement, attirent fortement les charges positives. Il en résulte une double couche très condensée en ions, et relativement rigide due à la très forte attraction entre les charges opposées. Les ions fortement adsorbés qui donnent le signe négatif à la particule sont appelés "ions potentiels déterminants" ; les ions de signe opposé qui leur font face sont appelés "gegenions" ou "contre-ions". L'interface étant totalement saturée par les charges adsorbées, les charges positives et négatives restantes sont distribuées dans le milieu environnant grâce aux forces thermiques et électriques. Au fur et à mesure que la distance à partir de l'interface augmente la densité des ions diminue et à une distance donnée de la surface il y a neutralité électrique.(38)

Ce qui vient d'être dit est précisé par la figure n° 5.

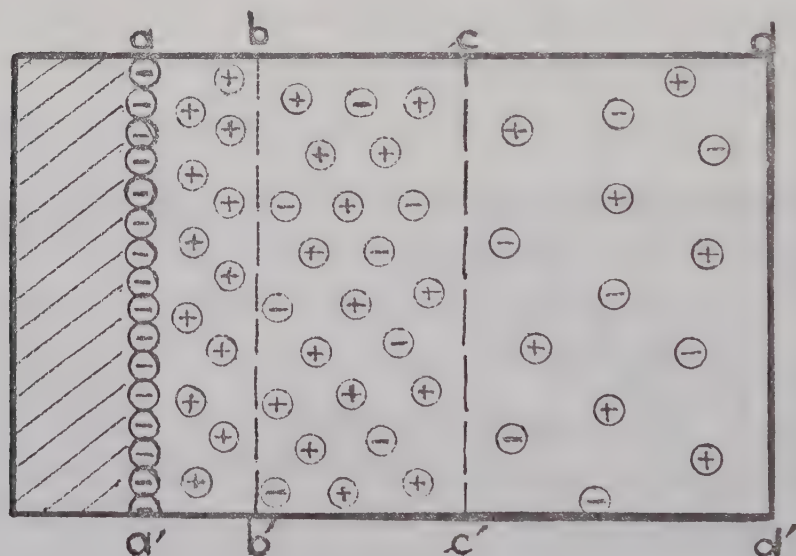


Figure n° 5 : Double couche électrique à l'interface représentant la distribution des ions. Le système est électriquement neutre.

Au niveau de l'interface eau - huile, se trouvent adsorbées les charges négatives. Immédiatement adjacente à cette couche se situe une région fortement condensée en charges positives. La limite de cette région est bb' et le degré d'attraction entre ces deux types de charges est tel que, si la surface de la particule est soumise à certaines forces de déplacement (par rapport au liquide environnant), le "plan d'écoulement" (ou plan de force) est bb' plutôt que aa' . Lors de l'application d'une différence de potentiel par exemple, seule la couche diffuse est susceptible de se mouvoir. Au niveau de bb' le potentiel est négatif car dans la région proche de l'interface, il y a davantage de charges négatives que de charges positives.

Dans la région limitée par bb' et cc' en revanche il y a un excès de charges positives. Au delà de cc' la distribution des charges est uniforme et il y a neutralité électrique.

Ainsi, la distribution électrique entourant une particule dispersée équivaut à une double couche de charges opposées fortement condensée allant de aa' à bb' , et à une couche de plus en plus diffuse en charges électriques allant de bb' à dd' .

Il est évident que cette représentation est schématique et que d'autres cas sont possibles : Ainsi lorsque les gegenions sont égaux à la charge de la particule, la neutralité électrique de la particule a lieu dès la zone bb' (et non cc'). De même, lorsque les gegenions ont une charge totale dépassant celle de la surface de la particule, la charge devient positive en bb' . De ce fait, pour rétablir la neutralité en cc' , il faut un excès de charges négative dans la zone $bb' cc'$.

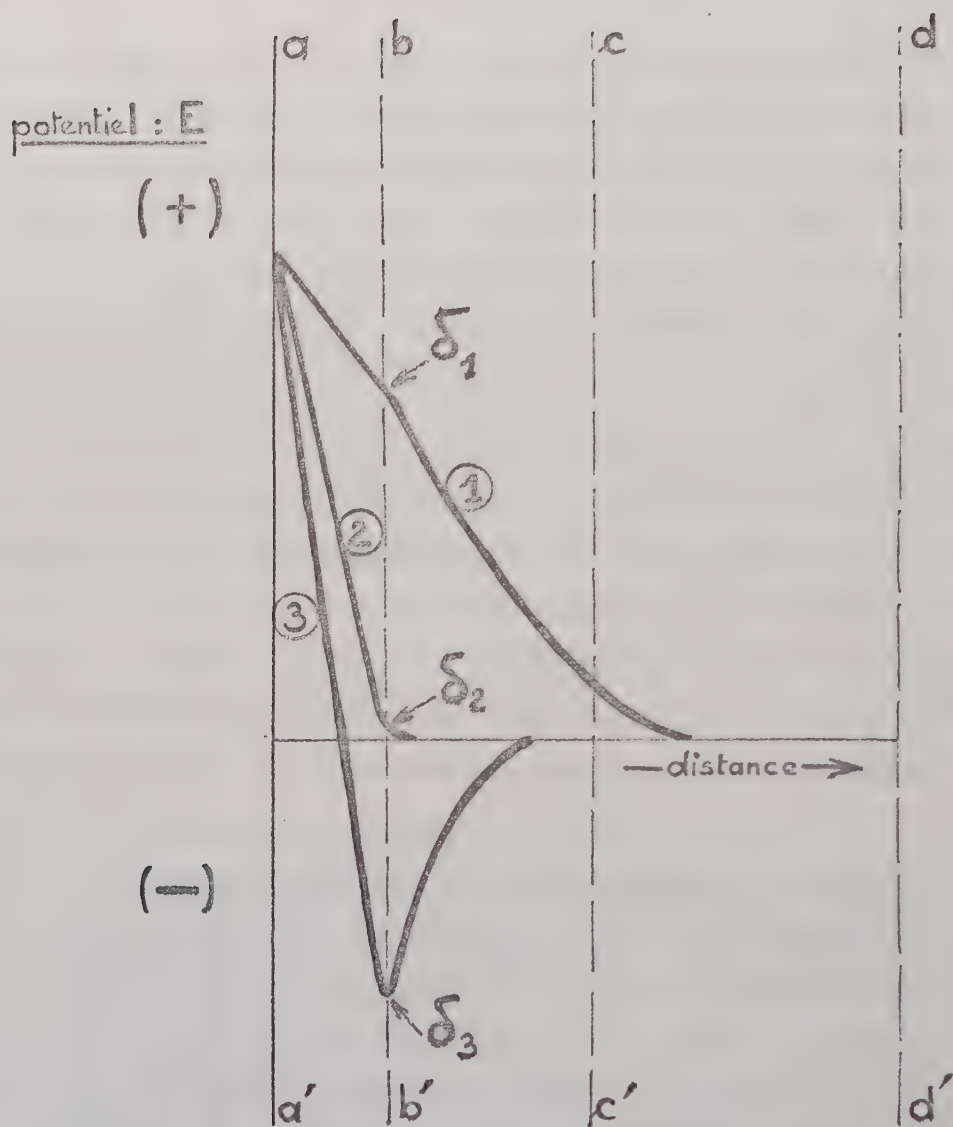


Figure n° 6 : Différences de potentiels à une interface.

Les courbes 1, 2 et 3 représentent trois cas caractéristiques selon les ions ou les molécules de la phase liquide. Le potentiel thermodynamique est le même dans les trois cas, mais les zéta potentiels sont différents : ils sont positif (δ_1), neutre (δ_2) et négatif (δ_3) (39)

La présence de zones électriques différentes autour de chaque particule entraîne des différences de potentiel au niveau des interfaces.

° Le potentiel de l'interface dû aux ions potentiels déterminants, appelé potentiel thermodynamique ou potentiel de Nernst E est la différence de potentiel entre la surface et la région électriquement neutre de la solution.

• Le potentiel électrocinétique ou zéta-potentiel localisé au plan d'écoulement, ou plan de force bb' est la différence de potentiel entre ce plan et la région électriquement neutre de la solution.

La chute de ce potentiel est plus lente que celle du précédent ; il s'abaisse progressivement au fur et à mesure de la raréfaction des charges électriques pour devenir nul, au sein même du liquide dispersant. Il ne représente qu'une partie de la différence de potentiel totale entre les deux phases. Il varie avec l'épaisseur de la double couche et est très influencé par la concentration dans le milieu liquide.

Le potentiel thermodynamique et le potentiel électrocinétique sont représentés graphiquement sur la figure n° 6, en fonction de la distance par rapport à l'interface.

- Le potentiel thermodynamique ou potentiel de contact est représenté par OE . Il correspond à la différence réelle de potentiel entre les deux phases : sa diminution est rapide.

- Le potentiel zéta ou potentiel électrocinétique est représenté par δ_1 ou δ_2 ou δ_3 selon les caractéristiques des ions présents, dans la solution. Il correspond à la différence de potentiel entre le film interfacial et la seconde phase.

Par addition de certaines substances, le potentiel zéta peut être nettement modifié, et peut même changer de signe sans que le potentiel thermodynamique soit changé. A cause de son influence à une assez grande distance dans le milieu environnant, le potentiel zéta gouverne le degré de répulsion entre les particules adjacentes de même charge. Il a de ce fait une grande influence dans la stabilité des émulsions. WERWEY (35) a estimé que la valeur du zéta-potentiel doit être de l'ordre de ± 100 mV pour procurer à un système dispersé une stabilité maximale. La force de répulsion est d'autant plus forte que la densité de la charge est grande (40). La répulsion est très grande pour de faibles distances, toutefois lorsque la distance entre deux particules est trop faible les forces d'attraction de Van der Waals peuvent l'emporter et conduire à la floculation des particules. De même, par suite de la réduction de la double couche diffuse autour de chaque particule le zéta-potentiel peut avoir une valeur très faible ou même atteindre une "valeur critique" où la répulsion électrostatique n'est plus possible, et conduire ainsi à la floculation des particules.

La mesure du zéta-potentiel est possible grâce aux équations relatives aux phénomènes électrocinétiques dont aucun n'est très simple. Cette mesure a permis d'obtenir quelques explication sur la stabilité des systèmes dispersés.

En conclusion, il apparaît très nettement que la stabilité d'un système dispersé est fortement influencée par les charges électriques qui entourent chaque particule ; ces charges, si elles ont une énergie assez grande, empêchent les particules de floculer. Elles apparaissent même lorsque les émulsions sont stabilisées avec des émulsionnants non-ioniques.

V - DIFFERENTS TYPES d'INSTABILITE
PRESENTES par les EMULSIONS

Puisque la qualité principale demandée à une émulsion est la stabilité pendant un temps plus ou moins long, il importe de définir rapidement les différentes sortes d'instabilité possibles (afin d'interpréter plus aisément les différents essais effectués sur les gammes d'émulsions étudiées).

Une émulsion stable est une émulsion qui ne présente au cours du temps ni séparation notable des substances dispersées artificiellement, ni changement dans ses caractéristiques. En fait, il n'est pas toujours facile de dire si une émulsion est stable car les stades d'instabilité sont plus ou moins marqués, plus ou moins réversibles ou plus ou moins rapides. Souvent une émulsion montre différentes étapes d'instabilité allant des plus faibles qui sont réversibles aux plus importantes qui ne le sont plus, et en général il y a passage progressif d'un type d'instabilité à l'autre.

L'instabilité d'une émulsion est d'ue au fait que les forces de cohésion des molécules de chaque liquide en présence sont supérieures aux forces d'attraction des molécules, de l'un des liquides pour les molécules de l'autre.

Les instabilités les plus souvent rencontrées sont :

- { - le crémage et la sédimentation,
- { - la démulsification : floculation, coalescence,
- { - l'inversion de phase.

1 - CREMAGE , SEDIMENTATION

C'est la séparation d'une émulsion en deux émulsions, dont l'une est beaucoup plus concentrée que l'autre en particules dispersées.

Dans le cas des émulsions du type H/E les particules dispersées les plus grosses se rassemblent à la surface et l'émulsion la plus concentrée est celle qui se trouve à la partie supérieure : c'est le crémage.

Dans le cas des émulsions du type E/H, c'est l'inverse, les particules par suite de leur densité plus élevée se rassemblent à la partie inférieure de l'émulsion initiale : c'est la sédimentation.

Dans aucun des cas, les particules ne perdent leur individualité ; elles ne fusionnent pas et peuvent être à nouveau dispersées dans l'émulsion par simple agitation.

Les phénomènes du crémage ou de la sédimentation sont plus ou moins régis par la loi de Stokes

$$V = \frac{2 g r^2 (d_1 - d_2)}{9 \eta}$$

V = vitesse de crémage ou de sédimentation ,

g = accélération de la pesanteur ,

r = rayon des particules ,

d₁ = densité du liquide dispersé ,

d₂ = densité du liquide dispersant ,

η = viscosité du liquide dispersant.

Cette loi a le mérite de montrer que la vitesse du crémage ou de la sédimentation peut être réduite, soit en diminuant

la taille des particules dispersées, soit en réduisant la différence de densité entre les deux liquides, soit encore en augmentant la viscosité du milieu.

Toutefois , en général les gouttelettes dispersées d'une émulsion homogène sont plutôt soumises à la loi de Stokes modifiée dans laquelle entre en plus, en jeu, la viscosité de la phase dispersée.

Le tableau n° 5 donne un ordre de grandeur des vitesses observées pour des particules de densité 2 dispersées dans l'eau (41).

r (rayon de la particule en μ)	v (vitesse en cm/seconde)	E (espace parcouru en 24 h.)
10	0,022	18,9 m
1	$2,2 \cdot 10^{-4}$	0,19 m
0,1	$2,2 \cdot 10^{-6}$	0,19 cm
0,01	$2,2 \cdot 10^{-8}$	0,19 mm

Tableau n° 5

Relation entre le rayon des particules dispersées, leur vitesse et l'espace parcouru.

L'essai permettant de mesurer la vitesse de crémage, ou de sédimentation est la centrifugation. Dans la formule de Stokes l'accélération de la pesanteur est alors remplacée par des caractéristiques expérimentales (nombre de tours/minute de rotation, distance de la particule par rapport à l'axe de rotation) :

$$V = \frac{2 r^2 (d_1 - d_2)}{9 \eta^2} W^2 x$$

W = nombre de tours par minute ,

x = distance entre la particule et l'axe de rotation.

Le crémage ou la sédimentation sont souvent des étapes préliminaires à des instabilités plus importantes conduisant à une démulsification complète : la floculation puis la coalescence.

2 - DEMULSIFICATION

Une complète démulsification conduit à la coalescence. A ce stade, la phase dispersée retrouve son état initial.

La coalescence est précédée par la floculation.

La floculation consiste en une agrégation de la phase dispersée qui ne perd pas encore son identité, le phénomène peut être réversible.

La coalescence consiste en une fusion totale des agrégats ; le film interfacial autour de chaque particule se rompt ; les gouttelettes perdent leur identité, le phénomène est irréversible.

2.1) Floculation

Du fait du mouvement brownien auquel elles sont soumises les petites particules d'un système dispersé ont tendance à entrer en collision.

En outre, comme il a déjà été dit, un système dispersé évolue toujours dans le sens d'une diminution de son énergie libre. Selon ce principe, l'énergie de surface, donc l'aire superficielle, tend vers un minimum.

Ces deux phénomènes sont l'un et l'autre favorables à la floculation. Cependant, la floculation d'un système dispersé, n'a pas toujours lieu car les particules sont soumises à deux sortes de forces antagonistes. Ces forces sont :

- 1) les forces de répulsion électrostatiques dues aux charges de même signe qui entourent chaque particule ,
- 2) les forces d'attraction de London Van der Waals.

Ces forces étant d'origine différente, peuvent être mesurées séparément. D'une façon générale :

- . si les forces d'attraction sont supérieures aux forces de répulsion, les particules dispersées flocculent puis peuvent fusionner.

- . si les forces d'attraction sont inférieures aux forces de répulsion, une barrière d'énergie autour de chaque particule s'oppose à leur contact.

La floculation est plus ou moins retardée selon l'importance de cette barrière d'énergie ; il en découle dans tout système dispersé des floculations rapides et des floculations lentes.

Des courbes d'énergie potentielle ont été établies en fonction de la distance entre deux particules dispersées.

- La figure n° 7 montre l'énergie électrostatique de répulsion entre deux particules chargées. Comme l'indique cette figure l'énergie diminue d'une façon exponentielle avec une augmentation de la distance entre les particules. A une distance relativement élevée elle devient nulle.

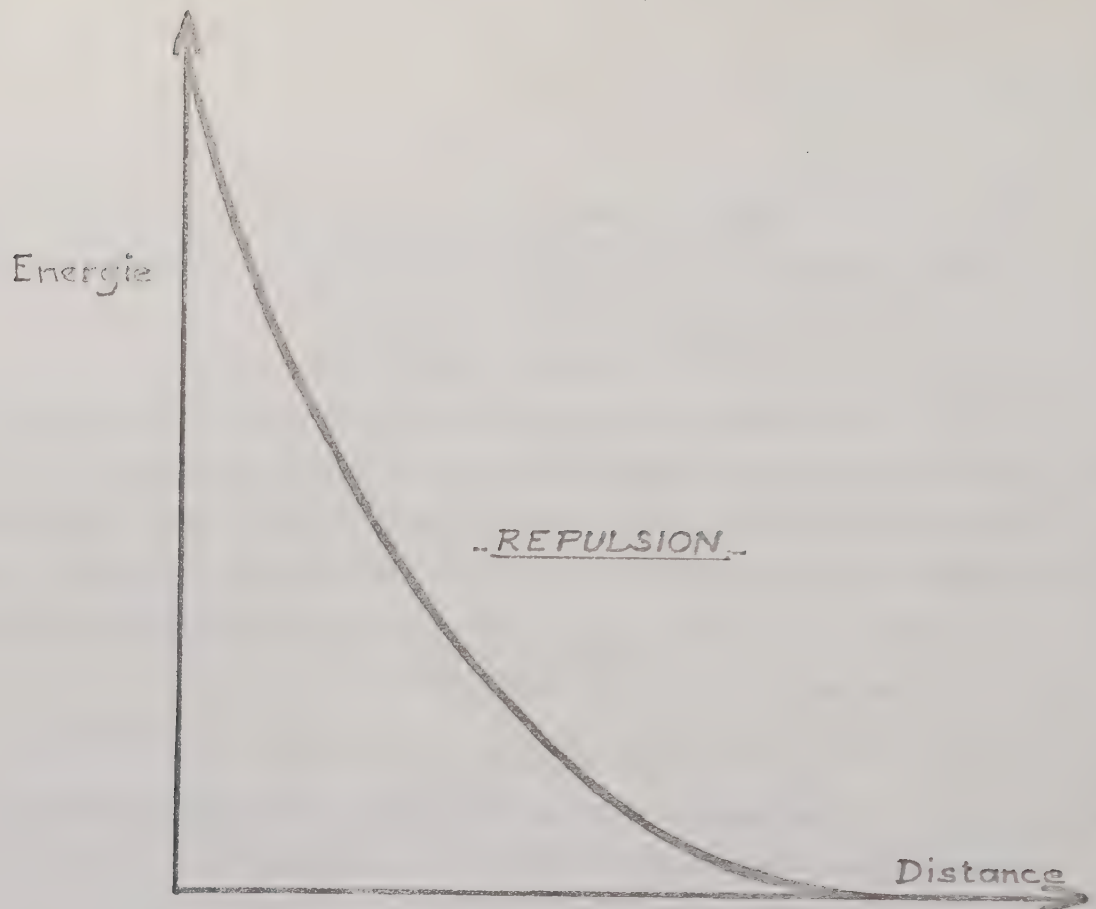


Figure n° 7 : Exemple de courbe de potentiel représentant l'énergie de répulsion entre deux particules colloïdales (7).

L'interaction des deux doubles couches électriques a surtout été étudiée par WERWEY et OVERBEEK (42). Ces auteurs ont montré que l'énergie de répulsion entre deux particules est une fonction de la valeur de $x h_0$.

- h_0 . correspond à la distance entre les deux particules
- x . correspond à l'inverse de la valeur de l'épaisseur de la double couche électrique qui est égale à

$$x = \sqrt{\frac{8 \pi \eta z^2 e^2}{D k T}}$$

- η - nombre d'ions de charge opposée présents à la surface par unité de volume,
 z - valence des ions ,
 e - charge élémentaire ,
 D - constante diélectrique ,
 k - constante des gaz parfaits ,
 T - température absolue.

Il est ainsi possible de calculer le potentiel de répulsion V_R entre deux particules d'une émulsion. Celui-ci est donné par la formule

$$V_R = - 4,6.10^{-6} \frac{r}{n^2} j^2 \exp. [-xh_0]$$

dans cette formule

- r représente le rayon de la particule,
 n représente la valence des ions opposés,

$$j = \frac{\exp \left[\frac{z}{2} \right]^{-1}}{\exp \left[\frac{z}{2} \right]^{+1}} \quad \text{où} \quad z = n \frac{\psi_0}{kT}$$

ψ_0 représente le potentiel de la double couche.

La force de répulsion, calculée en fonction du rayon des particules devient très grande dès que xh_0 est inférieure à l'unité, et devient nulle à de grandes distances. Elle est d'autant plus grande que le potentiel de surface est plus élevé.

La figure n° 8 montre l'énergie d'attraction entre deux particules. Celle-ci provient des forces de London Van der Waals, qui sont aussi d'origine électrique. L'attraction entre deux particules varie en fonction inverse de la sixième puissance de leur distance. L'énergie potentielle d'attraction change moins rapidement avec la distance que l'énergie potentielle de répulsion.

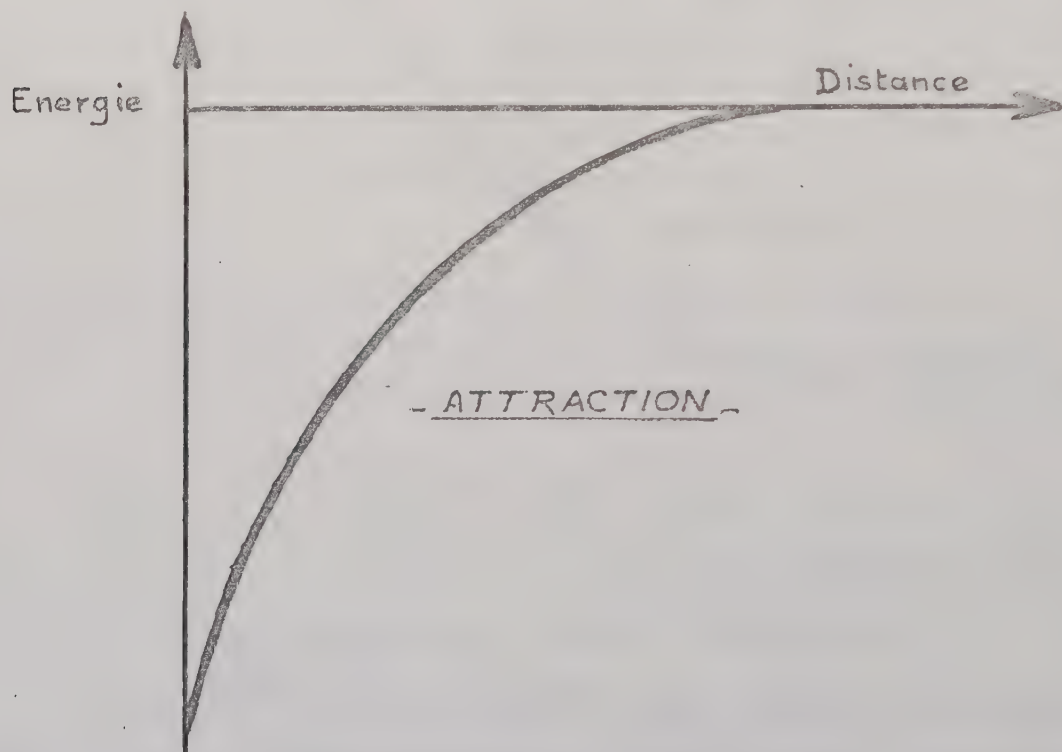


Figure n° 8 : Exemple de courbe de potentiel représentant l'énergie d'attraction entre deux particules colloïdales (7).

De la sorte l'attraction prédomine pour les petites et les grandes distances interparticulaires alors que la répulsion est prédominante pour des distances intermédiaires.

L'énergie d'attraction en raison de son caractère attractif est une énergie négative et elle est approximativement égale à :

$$V_A = \frac{-A r}{12 h_0}$$

A - est une constante qui dépend du fait que les molécules constituant les particules peuvent se polariser. Elle est généralement comprise entre 10^{-13} et 10^{-12} ergs.

h_0 - est la distance entre les surfaces des particules.

Il s'ensuit qu'une particule est soumise à un potentiel de répulsion vrai V qui est égal à :

$$V = V_R + V_A .$$

Ainsi pour une valeur moyenne de la double couche, le potentiel de répulsion maximal correspond à une distance entre les particules de l'ordre de $2 \text{ à } 5 \times 10^{-9}$ cm. Il chute rapidement pour une valeur correspondant à une distance interparticulaire de 10 à 20×10^{-9} cm.

Enfin, il devient minimal lorsque la distance entre les particules est de l'ordre de 10^{-6} cm (100 Å). Cette distance correspond sensiblement à un équilibre entre l'énergie de répulsion et l'énergie d'attraction.

Afin de montrer à quelle énergie d'interaction sont soumises deux particules, les termes d'énergie opposée V_A et V_R peuvent être représentés ensemble dans une seule courbe (figure n° 9).

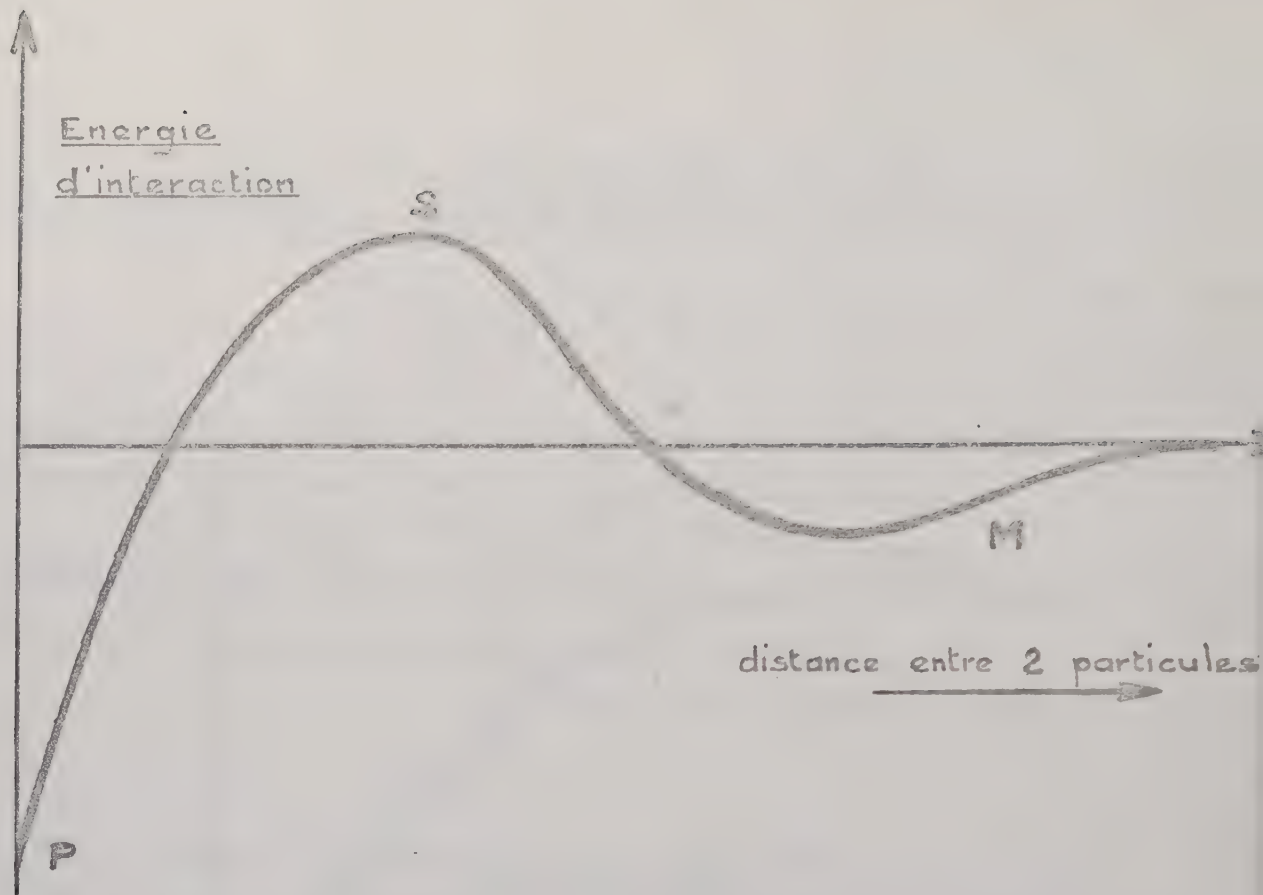
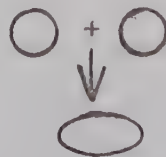


Figure n° 9 : Exemple de courbe de potentiel représentant l'énergie d'interaction entre deux particules colloïdales (7).

Cette courbe permet de souligner les trois points suivants

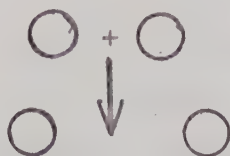
- 1.) Lorsque l'énergie d'attraction l'emporte sur l'énergie de répulsion deux particules dispersées flocculent puis fusionnent en une seule particule aussi vite qu'elles peuvent diffuser.



La distance interparticulaire pour laquelle a lieu de phénomène correspond à la zone du minimum primaire : P ; la

distance interparticulaire est très faible ($< 1 \text{ \AA}$) (7).

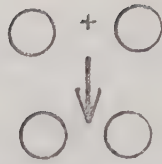
- 2.) Pour une certaine distance interparticulaire, les particules dispersées présentent une barrière d'énergie potentielle qui est beaucoup plus grande que l'énergie thermique kT . Dans cette zone les particules ne flocculent pas ; le système dispersé présente une stabilité maximale : C'est la zone située en M.



Les particules auraient à ce niveau un potentiel de surface d'environ 100 mV correspondant à plusieurs milliers de fois la valeur kT . Au delà de M, si le potentiel diminue l'énergie potentielle diminue et peut devenir comparable à kT , le système peut alors flocculer lentement.

La transition entre la zone de très grande stabilité, à lente floculation, et celle à rapide floculation (S) où il n'y a pas de barrière d'énergie potentielle est continue. Comme il est indiqué sur la courbe, il n'y a pas soudain un point de floculation.

- 3.) Pour les émulsions ayant des particules dispersées relativement grosses de l'ordre du micron il existe une zone de "minimum secondaire" (S) dans laquelle l'énergie est supérieure à kT . A ce niveau les particules flocculent pendant un certain temps mais comme elles sont séparées par un film liquide le phénomène est réversible. Les gouttelettes peuvent éventuellement être séparées après leur floculation (42). Le fait qu'un potentiel relativement élevé subsiste entre deux particules flocculées, semble être la conséquence d'une distance entre leur surface d'environ 100 $\text{\AA}$.



Cette distance interparticulaire, qui correspond à l'énergie potentielle minimum de répulsion équivaut sensiblement à un équilibre entre l'énergie d'attraction et l'énergie de répulsion.

Le taux de floculation est déterminé par la chute de potentiel de la double couche diffuse ; il est évidemment augmenté par une augmentation de température.

Les études les plus importantes sur le "minimum secondaire" et la floculation dans cette zone des émulsions grossières ont été faites par DUJAGUIN et LANDAU en 1941 (43) puis par VERWEY et OVERBEEK en 1948 (42). Toutefois, malgré des travaux récents réalisés notamment par HAYDON et SRIVASTAVA (44) la signification de ce minimum secondaire n'a pas encore été bien établie.

Les particules qui ont floculé peuvent :

- soit rester en contact pendant un temps plus ou moins long et se disperser après agitation,
- soit fusionner en une seule particule, par suite de la rupture du film d'émulsionnant. L'émulsion évolue alors vers la coalescence.

2.2) Coalescence

2 - 2.1) Nature de la coalescence : Une émulsion n'est considérée comme détruite que si la coalescence ou coagulation totale de la phase dispersée fait suite à la floculation. C'est seulement lors de ce deuxième processus de démulshification qu'il y a rupture du film interfacial et que le phénomène devient irréversible.

Par suite de l'existence d'une tension interfaciale les émulsions sont des systèmes thermodynamiquement instables qui tendent vers la floculation puis la coalescence.

Pour mieux comprendre le phénomène de coalescence de nombreuses études ont été faites sur la durée de vie des particules notamment par DUPRE (45), DAVIES (6) et surtout COCKBAIN et ROBERTS (46). Malgré tout le mécanisme de rupture du film n'est pas encore totalement élucidé. La rupture se ferait soit à l'endroit du film interfacial où, pour des raisons thermodynamiques, il y a diffusion moléculaire de la phase dispersée à travers la phase continue, soit à l'endroit de désorption de certaines molécules d'émulsifiants (47).

La solvatation des particules et la présence d'électrolytes sont en outre des facteurs importants. La solvatation, comme l'a constaté VAN DEN TEMPEL (36), crée une barrière d'énergie supplémentaire apportant au film interfacial, une viscosité, une élasticité et une rigidité qui aident à lutter contre la coalescence.

En revanche, les électrolytes, en neutralisant les charges électriques provoquent une coalescence rapide. (48)

L'évolution du processus de floculation et de coalescence a été suivi essentiellement par des mesures de tailles de particules en fonction du temps (49) (50) (51).

2 - 2.2) Cinétique de la coalescence : Selon la théorie de VON SMOLUCHOWSKY (49), la vitesse de disparition des particules initialement présentes est proportionnelle au coefficient de diffusion D des particules dans le milieu, au nombre n_1 de parti-

cules initialement présentes par cm^3 et à leur rayon de collision R c'est à dire à la distance entre les centres des deux particules pour laquelle le contact devient permanent.

Il est possible, connaissant le coefficient de diffusion D , la viscosité du système dispersé et le rayon des particules de connaître le temps de floculation d'un système : Le temps de floculation dépend exclusivement du nombre de particules ; il est inversement proportionnel au nombre de particules initialement présentes. Selon VON SMOLUCHOWSKY le temps de floculation peut être assimilé à un temps de coalescence en considérant que les particules qui ont floculé, fusionnent dès que la distance interparticulaire est égale à leur rayon.

En fait, la cinétique de floculation ou de coalescence qui a été étudiée par d'autres chercheurs notamment par DAVIES (52) n'est pas aussi simple. Ce point, qui sera en partie repris ultérieurement, met en évidence l'influence de l'émulsifiant dans ce processus. Celui-ci fait en effet varier les forces d'attraction et de répulsion en fonction desquelles la cinétique de la coalescence est accélérée ou retardée.

3 - L'INVERSION de PHASE

L'inversion de phase est une instabilité qui se manifeste par une transformation brusque de la phase dispersée en phase continue et réciproquement : Une émulsion H/E devient E/H et une émulsion E/H devient H/E.

Cette instabilité ne provoque pas de changement important dans les caractères macroscopiques des émulsions. C'est néanmoins une instabilité importante car elle peut entraîner une démulsi-

Bien qu'il ait été très étudié, le mécanisme de l'inversion est encore incomplètement connu. Cela n'a rien d'étonnant

car les raisons pour lesquelles une émulsion prend un sens déterminé au moment de sa formation sont elles-mêmes assez obscures.

Le nombre de facteurs qui interviennent est très élevé, et il est normal que plusieurs théories aient été proposées (53) (54) (55) (56). Apparemment différentes, toutes ces théories sont en fait complémentaires. L'une des premières fut celle de BANCROFT (57) pour qui le sens d'une émulsion est principalement influencé par la solubilité préférentielle de l'émulsionnant. A côté de cette théorie qui reste valable dans la plupart des cas, s'inscrivent celles qui tiennent compte de diverses autres caractéristiques de l'émulsionnant. SHERMAN (27) et BECHER (37) par exemple, insistent sur l'influence de la structure et de la concentration de l'émulsionnant. DAVIES (52) croit surtout à l'influence de son caractère plus ou moins hydrophile. MAHLER (58) démontre que la phase continue d'une émulsion est celle qui correspond au solvant préférentiel de la troisième phase. Certains auteurs, tels SCHULMAN et COCKBAIN (18) donnent une grande importance aux phénomènes électriques tandis que d'autres insistent surtout sur les phénomènes de surface (59)(60).

Il est probable en outre que le mode opératoire (61), l'appareillage (62), le pH (63), la température de fabrication (64), la nature de la phase huileuse (65) et le taux de coalescence des phases en présence soient autant de facteurs qui peuvent influencer le sens d'une émulsion. Ainsi selon DAVIES le sens pris par une émulsion dépend essentiellement de la cinétique de coalescence des deux phases liquides lorsqu'elles sont dispersées ensemble en présence d'un émulsionnant.

Le taux de coalescence des particules d'huile dispersées dans l'eau R_1 est équivalent à

$$C_1^e = W_1 / RT$$

C_1 est un facteur de collision entre les particules dispersées. W_1 est un terme d'énergie relié à la barrière d'énergie des particules : dans les émulsions H/E il est fonction de leur potentiel électrique et de l'énergie d'hydratation de l'émulsionnant.

Le taux de coalescence des particules d'eau dispersées dans l'huile R_2 est équivalent à

$$C_2^e = W_2 / RT$$

C_2 est un facteur de collision dépendant du volume de la phase huileuse et de la viscosité de l'eau.

W_2 est la barrière d'énergie résistant à la coalescence, elle est fonction du nombre de CH_2 de l'agent émulsionnant situés entre deux gouttelettes voisines.

Selon DAVIES quand de l'eau et de l'huile sont agitées ensemble en présence d'émulsionnants, il se produit dès le début de leur contact à la fois une émulsion H/E et E/H, l'émulsion finale dépendant des taux de coalescence R_1 et R_2 . Ainsi si $R_2 > R_1$ il se produit une émulsion dans le sens H/E, et inversement. Le caractère hydrophile ou lipophile de l'émulsionnant affecte énormément ces différents taux de coalescence.

Le mécanisme selon lequel une émulsion s'oriente vers le type E/H ou H/E étant mal connu, celui de l'inversion de phase l'est forcément aussi. Seules des constatations expérimentales ont été faites. La connaissance de ce phénomène est facilitée entre autres par une addition d'émulsionnants de charges opposées (58) par une augmentation de température (64) ou par un changement dans le volume des phases (65).

VI - THEORIES de l'EMULSIFICATION

Il suffit de considérer la diversité des phénomènes qui interviennent lors de l'émulsification pour comprendre le nombre important de théories qui ont été proposées pour l'expliquer. Chaque auteur s'est intéressé surtout à un aspect du phénomène et il s'ensuit que les diverses théories plutôt que de s'opposer sont souvent complémentaires.

QUINCKE (66) et DONNAN et coll. (67) auxquels sont dûs les premiers travaux sur les émulsions attachèrent surtout de l'importance aux surfactifs et à leur action sur la tension interfaciale.

BANCROFT (57) pour expliquer la stabilité des émulsions, retint surtout l'adsorption de l'émulsionnant à l'interface et la formation d'un film interfacial.

LEWIS (68) insista sur le rôle des phénomènes électriques à l'interface.

OSTWALD (53) s'intéressa surtout à l'influence du volume de la phase dispersée mais sa théorie rencontre actuellement quelques exceptions mises en évidence par les travaux de PICKERING (54).

HILDEBRAND (60) fut un des premiers auteurs à dire que la stabilité des émulsions est davantage le fait de facteurs complémentaires que rivaux.

KING (69) pressentit l'importance de la longueur et de la compacité du film, énoncé en accord avec les travaux de SCHULMAN et collaborateurs (70) (71) (72). Ces auteurs

ont en effet montré, d'une part, qu'il se forme un complexe entre le film et les molécules du liquide sur lequel il est étalé, et, d'autre part, que les films les plus stables sont les films complexes liquides constitués de deux surfactifs, l'un lipophile, l'autre hydrophile.

HARKINS (2) montra surtout l'importance particulière de l'orientation de l'émulsifiant à l'interface. Pour COCKBAIN et Mc ROBERT (46) la viscosité du film a un effet essentiel car elle empêche le déplacement des molécules de l'émulsifiant et évite aussi la coalescence.

Pour BLAKEY et LAWRENCE (73) c'est plutôt l'élasticité du film qui est déterminante. Enfin KREMNEV et SOSKIN (74) (75) (76) (77) qui ont beaucoup travaillé sur ce sujet ont montré que le film a une épaisseur sensiblement constante de l'ordre de $0,01 \mu$. Selon ces derniers auteurs la stabilité du film est indépendante de la concentration en émulsifiant et du mode opératoire et dépend essentiellement de la structure de la molécule du surfactif utilisé.

Comme il a été dit au début de ce chapitre toutes les théories qui viennent d'être brièvement énoncées sont plus complémentaires que réellement opposées. Leur nombre tient principalement aux raisons énumérées ci-dessous :

- Les différents phénomènes intervenant dans l'émulsification sont étroitement imbriqués les uns dans les autres. Ils se produisent soit simultanément soit successivement et il n'est pas toujours facile de prévoir avec précision l'importance de chacun d'eux. Ainsi la présence d'un film condensé d'émulsifiants conditionne la formation de l'émulsion (en abaissant la tension interfaciale) puis le film grâce à ses propriétés mécaniques et électriques intervient ensuite d'une manière déterminante dans le maintien de la dispersion.

- L'émulsification résulte d'un compromis entre des phénomènes apparemment antagonistes : phénomènes de surface ou de solubilisation, phénomènes d'attraction et de répulsion entre les particules dispersées, rôle de lien de l'émulsifiant entre les phases non miscibles, rôle de barrière entre les phases semblables.

- La structure interne du film d'émulsifiants n'est pas encore bien connue et il en est de même de l'arrangement et de la structure des différentes phases (eau, huile, émulsifiant) qui varient considérablement avec divers facteurs notamment leurs proportions respectives.

DES SURFACTIFS
HYDROPHILE - LIPOPHILE
LA BALANCE

2^{ème} partie

Le grand nombre de surfactifs existant dans l'industrie, et leur utilisation à des fins très variées, a conduit de nombreux auteurs à chercher une classification rationnelle de ces produits.

Différents systèmes ont été proposés, fondés sur leur origine, leur structure chimique, leur caractère ionique ou leur solubilité.

A l'heure actuelle la classification qui permet de guider au mieux le choix de l'utilisateur et d'éviter ainsi de nombreux essais préliminaires, est celle qui tient compte de la balance hydrophile-lipophile des surfactifs. Cette notion proposée par GRIFFIN en 1949, est désignée sous le sigle HLB et correspond à l'expression anglo-saxonne hydrophile-lipophile balance. Elle est fondée sur la présence dans toute molécule de surfactif d'un équilibre entre la force de la partie lipophile et celle de la partie hydrophile.

D'autres auteurs avant GRIFFIN avaient constaté l'existence de cet équilibre et avaient pressenti une utilisation pratique possible.

La notion de balance pour les surfactifs est entrevue pour la première fois par ROBERTS (78) en 1932. Cet auteur montre que l'adsorption de ces corps à l'interface eau huile d'une émulsion est liée aux groupements actifs de leur molécule. Ainsi par exemple pour un savon, l'adsorption est fonction de l'importance de la partie hydrophile par rapport au reste de la molécule. De son côté, CLAYTON (79) en 1933 remarque la différence de propriétés entre l'alcool cétylique (hexadécanol) et le sulfate de cétyle hydrogéné. Employé dans les margarines, le dernier produit doit son efficacité à la fois au caractère hydrophile du groupement sulfate, et au caractère lipophile de la chaîne hydrocarbonée en C_{16} qui neutralise l'hydrophilie du groupement alcool. L'auteur

en conclut que pour la plupart des tensio-actifs ou mélange de tensio-actifs il existe une zone dans laquelle le caractère hydrophile et le caractère lipophile sont équilibrés de façon telle, que l'efficacité maximale est atteinte pour une application particulière.

De même, SCHULMAN et COCKBAIN en 1940 (18) démontrent que les meilleures émulsions H/E sont formées par deux émulsionnants, l'un à tendance hydrophobe, l'autre à prédominance hydrophile. L'association est synergique si le couple forme un film orienté complexe où les deux produits coexistent.

GOODEY (80.) de son côté explique en 1949 que le pouvoir émulsionnant des surfactifs est dû à deux fonctions bien distinctes. Pour cet auteur, dans une émulsion, outre l'eau et l'huile, il y a toujours deux substances, l'une hydrophile, l'autre lipophile. Le rôle de ces produits est de favoriser la solubilisation et de diminuer la tension interfaciale et chacun doit avoir son propre équilibre hydrophile-lipophile.

Cependant, GRIFFIN est le premier auteur ayant réussi à représenter numériquement la proportion respective des groupements hydrophiles (polaires) et des groupements lipophiles (apolaires) qui s'opposent à l'intérieur d'une même molécule de surfactif.

La valeur HLB est fonction directe de la partie hydrophile dans la molécule de surfactif. Elle est élevée lorsque la fraction hydrophile est prédominante ; elle est faible si la molécule est plus lipophile qu'hydrophile. Les valeurs qui ont été données aux surfactifs vont de 1 à 40. Aux environs de la valeur 10 il y a équilibre entre les caractères lipophiles et hydrophiles. Les valeurs inférieures à 10 donnent des surfactifs à prédominance lipophile tandis que celles supérieures donnent des surfactifs à prédominance hydrophile.

Lorsque des surfactifs sont mélangés leurs valeurs HLB sont additives. Le HLB du mélange est une valeur intermédiaire entre le HLB le plus faible et le HLB le plus élevé, et cette valeur est proportionnelle au taux respectif de chaque constituant.

L'intérêt de cette classification, fondée sur le HLB, est qu'il est aisé de reconnaître parmi les surfactifs, les produits doués de propriétés émulsionnantes et parmi ces derniers de distinguer ceux qui sont émulsionnants H/E de ceux qui sont émulsionnants E/H.

En effet GRIFFIN a montré que les surfactifs antimoussants ont en général un HLB compris entre 1,5 et 3 ; les émulsionnants E/H un HLB entre 3 et 6 ; les moussants un HLB entre 7 et 9 ; les émulsionnants H/E un HLB entre 8 et 18 ; les détergents un HLB entre 13 et 15, et les solubilisants un HLB compris entre 15 et 20.

I - DETERMINATION DU HLB PAR LA METHODE ORIGINALE DE GRIFFIN

1) Principe

La première méthode de détermination du HLB des surfactifs, mise au point par GRIFFIN (81) en 1949 est une méthode expérimentale fondée sur l'émulsification. Elle fait suite à la méthode d'évaluation des surfactifs par absorption d'eau que GRIFFIN avait mise au point dès 1946 ⁽¹⁾ (82).

Se référant à ce travail GRIFFIN commence par attribuer à certains surfactifs de référence une valeur HLB bien déterminée allant de 0 à 20. Il donne la valeur 0 à des corps non-ioniques totalement lipophiles tel que l'acide stéarique et la valeur 20 à des corps non-ioniques totalement hydrophiles tels que les polyoxyéthylène-glycols. Les surfactifs non-ioniques polyoxyéthylénés suivant la prédominance de leur partie hydrophile ou de leur partie lipophile, sont affectés d'une valeur intermédiaire calculée à partir du pourcentage d'oxyde d'éthylène dans leur molécule

$$\text{HLB} = \frac{E}{5} \quad (\text{voir page } 97)$$

A partir des surfactifs choisis comme référence GRIFFIN détermine ultérieurement le HLB d'un très grand nombre de surfactifs par émulsification. Pour cela, il se fonde sur une constatation faite sur des séries d'émulsions contenant un mélange de surfactifs ; GRIFFIN constate en effet que lorsqu'une huile donnée est émulsionnée dans l'eau il y a un HLB optimal des émulsionnants qui donne l'émulsion la plus stable. Ce HLB est appelé par GRIFFIN HLB critique ou HLB optimal de l'huile considérée. Ce HLB critique peut être calculé par la relation :

(1) Dans cette méthode GRIFFIN, avec des conditions opératoires précises, ajoute à un poids déterminé d'huile et de surfactif à tester, de l'eau à 50° sous agitation et il note la quantité d'eau nécessaire pour provoquer la rupture de l'émulsion. A partir de cette détermination, il calcule pour le surfactif une valeur qu'il appelle : valeur d'absorption d'eau.

$$\text{Valeur d'absorption d'eau} = \frac{\text{volume d'eau absorbée en cm}^3 \times 100}{\text{poids de surfactif en gramme}}$$

$$\frac{C_A \text{ HLB}_A + C_B \text{ HLB}_B}{C_A + C_B} = \text{HLB}^C \text{ huile}$$

C_A = concentration en poids du surfactif A au HLB optimal,

C_B = concentration en poids du surfactif B au HLB optimal,

HLB_A et HLB_B = Valeurs HLB données aux surfactifs A et B,

$\text{HLB}_{\text{huile}}^C$ = HLB critique de l'huile pour le type d'émulsion-nant étudié.

2) Mode opératoire

GRIFFIN, dans sa méthode originale, prépare quatre séries d'émulsions :

1^{ère} série : 75 émulsions sont préparées selon un mode opératoire standard. Les surfactifs soigneusement pesés sont introduits dans un récipient. La phase huileuse est mélangée aux surfactifs par agitation. L'eau chaude ou froide, selon le point de fusion de la phase huileuse, est ajoutée en une fois au mélange précédent. Le récipient qui contient ce mélange est bouché et agité. L'observation des émulsions formées est faite après un mûrissement de 24 heures à la température du laboratoire quand la phase huileuse est une huile, ou à 60-70°C quand la phase huileuse est une cire.

La stabilité (absence de crémage, ou de sédimentation) ou l'instabilité de chaque émulsion est déterminée par un simple examen à l'œil nu.

Dans cette première série, les émulsions sont faites avec deux surfactifs, l'un à tendance lipophile, l'autre à tendance hydrophile. Dans chaque émulsion la concentration respective des deux surfactifs varie de façon à faire évoluer le HLB de leur mélange depuis des valeurs HLB faibles jusqu'à des valeurs HLB élevées pour une concentration totale donnée de surfactifs.

Le HLB du mélange qui donne l'émulsion la plus stable est considéré en première approximation comme étant le HLB critique de l'huile étudiée.

2^{ème} série : Le HLB précédemment trouvé est précisé en modifiant convenablement la concentration du mélange de surfactifs. La concentration utilisée pour la première série est augmentée si toutes les émulsions étaient instables, elle est diminuée si elles étaient toutes stables.

3^{ème} série : GRIFFIN recherche le type chimique des surfactifs donnant la meilleure émulsion au HLB critique précédemment trouvé.

4^{ème} série : GRIFFIN définit plus précisément encore le HLB critique de l'huile à 0,2 unités près en opérant avec les surfactifs du type chimique le plus favorable. La concentration en surfactifs utilisée dans l'expérience est la concentration minimale permettant d'obtenir des émulsions stables.

L'émulsion la plus stable étant déterminée il suffit de se reporter à la relation précédemment énoncée (page 93). Si le HLB de chacun des surfactifs utilisés est connu, il est facile de calculer le HLB critique de l'huile. Inversement, si ce dernier et le HLB de l'un des surfactifs sont connus il est aisé de déterminer le HLB de l'autre surfactif ⁽¹⁾.

GRIFFIN trouve dans une même série, pour une huile donnée, un HLB critique pour les émulsions H/E et un HLB critique pour les émulsions E/H. Selon cet auteur, il y a additivité des HLB critiques lorsque plusieurs phases huileuses sont mélangées. En outre, selon lui, certaines substances ajoutées à la phase huileuse, tel le sorbitol, ne modifient pas le HLB critique de l'huile, de même la concentration totale du surfactif, aurait une influence négligeable. En revanche, GRIFFIN constate un changement de la valeur HLB critique lorsque certaines substances ajoutées à l'émulsion peuvent jouer le double rôle de phase dispersée et de surfactif (acide stéarique, lano-line, etc...).

(1) Le HLB des surfactifs anioniques ou cationiques par cette méthode peut être supérieur à 20, leur hydrophilie ne pouvant être déterminée que par comparaison avec les surfactifs non-ioniques, elle peut en effet être supérieure à celle des non-ioniques les plus hydrophiles. Pour certains, tel le lauryl sulfate de sodium, le HLB est égal à 40.

La détermination du HLB par la technique qui vient d'être énoncée est longue et fastidieuse. Elle donne des valeurs empiriques et relatives. De très nombreuses méthodes faisant appel, soit au calcul, soit à la voie expérimentale ont été proposées afin d'améliorer cette détermination.

II - DETERMINATION DU HLB PAR CALCUL

1) Méthode de GRIFFIN

GRIFFIN en 1954 (83) pour faciliter la détermination de la valeur HLB développe certaines équations fondées sur la structure de la molécule de surfactif. Ces équations varient d'un groupe chimique à l'autre et ont essentiellement une base pondérale.

Pour les esters d'acides gras et de polyols faciles à saponifier, le HLB est calculé à partir des indices de saponification de l'ester, et de l'indice d'acide de l'acide gras, selon la formule :

$$\text{HLB} = 20 \left(1 - \frac{S}{A} \right)$$

S = Indice de saponification de l'ester,

A = Indice d'acide de l'acide libéré.

Pour les esters dont la saponification est difficile (esters de diverses cires polyoxyéthylénées par exemple) , GRIFFIN propose une autre formule de calcul fondée sur la teneur du surfactif en oxyde d'éthylène :

$$\text{HLB} = \frac{E + P}{5}$$

E = Pourcentage en poids des groupements éthoxy,

P = Pourcentage en poids de polyol.

Lorsque la partie hydrophile est formée seulement d'oxyde d'éthylène condensé avec un reste d'alcool gras la formule devient:

$$HLB = \frac{1 \times \text{masse moléculaire partie hydrophile} \times 100}{5 \times \text{masse moléculaire totale}} .$$

Pour ces produits la valeur HLB correspond à une définition particulière : elle est égale au cinquième du pourcentage en poids de la partie hydrophile.

Lorsque des surfactifs ont un HLB de 5, de 10 ou de 15, cela signifie que la masse moléculaire de la partie hydrophile de la molécule est égale, respectivement à 25 %, 50 % et 75 % de la masse moléculaire totale.

La courbe représentant le HLB en fonction du nombre de groupements oxyde d'éthylène est une asymptote.

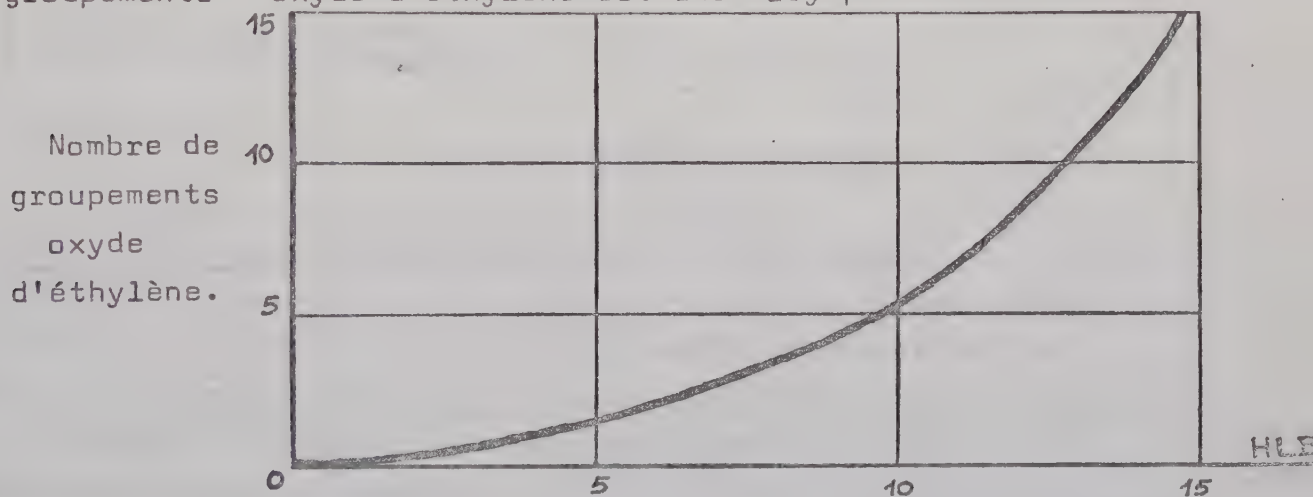


Figure n° 10 : Relation entre le nombre de groupements oxyde d'éthylène et la valeur HLB des surfactifs.

Les formules précédentes ne s'appliquent pas à tous les surfactifs. C'est ainsi que les surfactifs non-ioniques contenant des groupements oxyde de propylène, de l'azote ou du soufre, présentent un comportement particulier qui ne peut être relié à leur composition.

En outre, les HLB des surfactifs ioniques ne suivent pas une base pondérale. Ces surfactifs ont en général une partie hydrophile de faible poids moléculaire mais celle-ci s'ionisant l'hydrophilie du surfactif est exaltée.

GRIFFIN a déterminé le HLB d'un nombre important de surfactifs (84).

2) Méthode de KAWAKAMI

L'équation de KAWAKAMI (85) est légèrement antérieure à celles proposées par GRIFFIN. Sans expliquer l'origine des coefficients l'auteur propose la formule suivante :

$$HLB = 7 + 11,7 \log \left(\frac{M_e}{M_h} \right)$$

M_e : poids moléculaire du groupement hydrophile,

M_h : poids moléculaire du groupement lipophile.

Cette équation n'est pratiquement pas employée

3) Méthode de MOORE et BELL

Ces auteurs (86) introduisent une notion un peu différente pour refléter l'équilibre entre la partie hydrophile et la partie lipophile d'une molécule de surfactif : le "nombre hydrophile-lipophile". Ils remarquent qu'une molécule de surfactif non-ionique polyoxyéthylénée est bien équilibrée lorsque la portion hydrophile exprimée en unités oxyde d'éthylène correspond approximativement au 2/3 de la partie lipophile exprimée en nombre de carbone. Partant de cette constatation ils calculent le nombre hydrophile-lipophile d'une molécule en tenant compte du nombre d'unités oxyde d'éthylène et du nombre de carbone présents dans la partie lipophile selon la formule :

$$\text{Nombre H/L} = \frac{\text{Nombre d'unités oxyde d'éthylène} \times 100}{\text{Nombre de carbone dans la partie lipophile}} \cdot$$

Pour un alcool cétylique condensé à 10 unités oxyde d'éthylène par exemple ils obtiennent le nombre suivant :

$$H/L = \frac{10 \times 100}{16} = 62,5$$

Les valeurs trouvées vont de 20 pour les surfactifs fortement lipophiles à 150 environ pour les molécules fortement hydrophiles (tableau n° 6)

Caractéristique de la substance	Nombre hydrophile lipophile	Applications pratiques
Fortement lipophile	20	Emulsion E/H pour huiles type paraffine
Modérément lipophile	40	Emulsion H/E pour huiles type paraffine
Molécule équilibrée	65	Mouillants dispersants
Modérément hydrophile	125	Emulsion H/E pour substances polaires
Fortement hydrophile	150 et supérieur	solubilisants

Tableau n° 6

Classification des surfactifs fondée sur le nombre hydrophile lipophile.

Le reproche fait à cette méthode est que seuls les dérivés polyoxyéthylénés sont pris en considération.

Les nombres H/L sont très différents des HLB de GRIFFIN. Toutefois certains auteurs (87) ont montré que le nombre hydrophile lipophile d'une molécule de surfactif et le HLB sont liés d'une façon exponentielle. Cette relation n'est défailante que pour les composés dont les groupements oxyde d'éthylène sont supérieurs à 20 (figure n° 11).

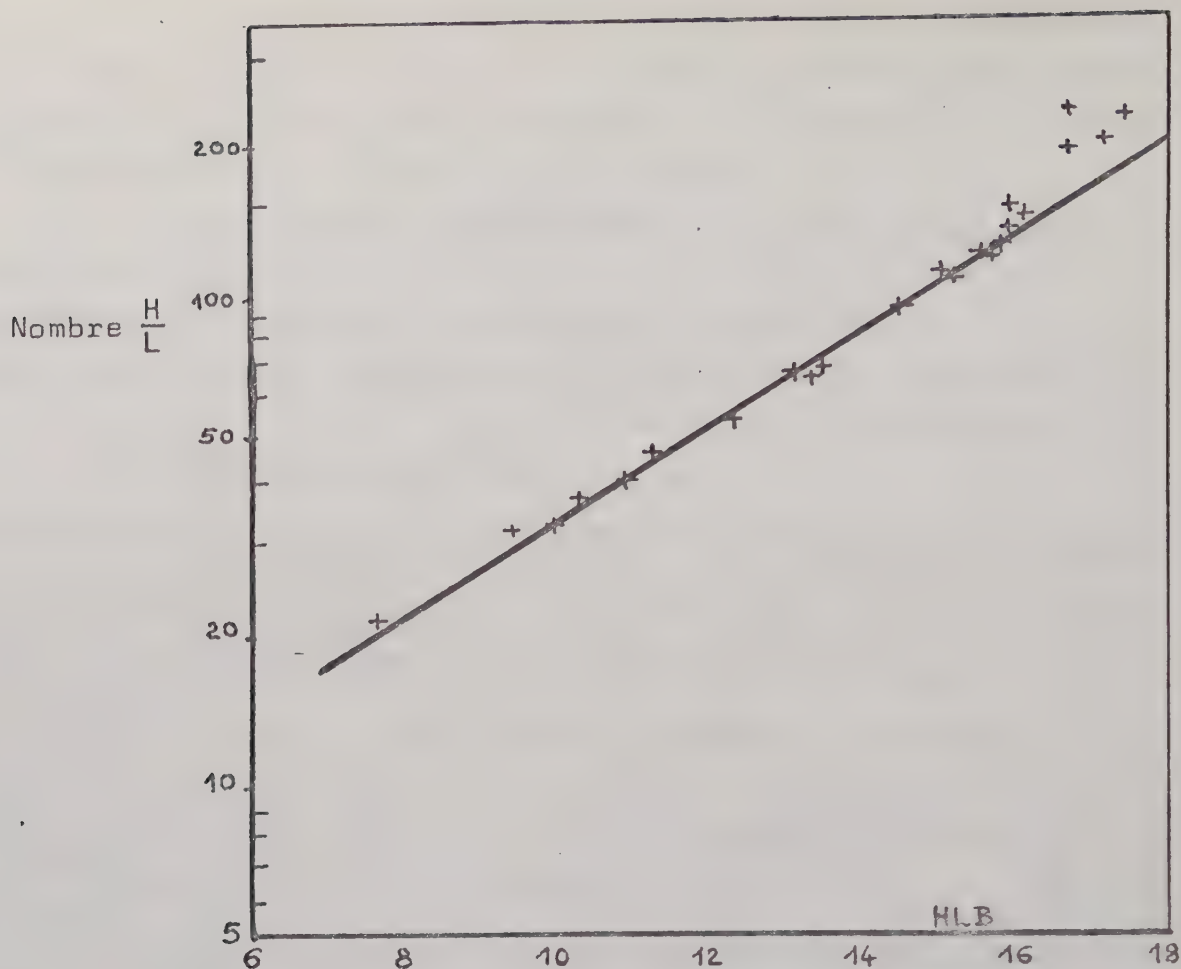


Figure n° 11 : Relation entre le nombre hydrophile lipophile et la balance hydrophile lipophile de quelques surfactifs.

4) Méthode de DAVIES

La valeur propre des groupements hydrophiles et lipophiles est influencée par différents facteurs. Aussi l'encombrement stérique ou les interactions entre groupements actifs modifient d'une façon assez importante leur polarité. L'hydrophilie apportée par un OH libre ou par un groupement ester COO par exemple est différente suivant que ces groupements appartiennent à un corps aliphatique, ou se trouvent fixés sur un noyau sorbitanne.

Partant de cette constatation DAVIES (52) pense qu'il est nécessaire pour calculer le HLB des surfactifs d'attribuer à chaque groupement de la molécule un coefficient d'hydrophilie bien déterminé. Ce coefficient est appelé par DAVIES "nombre de

groupe" et il est positif pour les groupements hydrophiles et négatif pour les groupements lipophiles.

Pour un même groupement, la valeur du "nombre de groupe" est liée en particulier à la place qu'il occupe dans la molécule (tableau n° 7).

	"Nombre de groupe" de DAVIES
<u>Groupes hydrophiles :</u>	
• COO K	21,1
• COO Na	19,1
• N (amine tertiaire)	9,4
• Ester	2,4
• Ester (du noyau sorbitanne)	6,8
• COO H	2,1
• Hydroxyle	1,9
• Hydroxyle (du noyau sorbitanne)	0,5
• -O-	1,3
<u>Groupes lipophiles :</u>	
• -CH <	
• -CH ₂ -	
• CH ₃ -	-0,475
• = CH -	
<u>Groupes dérivés :</u>	
• - (CH ₂ -CH ₂ -O)-	+0,33
• - (CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O)-	-0,15

Tableau n° 7

"Nombre de groupe" selon DAVIES.

Le HLB d'un surfactif donné est calculé en tenant compte des "nombre de groupe" de ses différents groupements selon la formule :

$$\text{HLB} = 7 + \sum (\text{nombre de groupe hydrophile}), \\ + \sum (\text{nombre de groupe lipophile}).$$

Dans ce système la courbe représentant le HLB en fonction du nombre de groupements oxyde d'éthylène est linéaire.

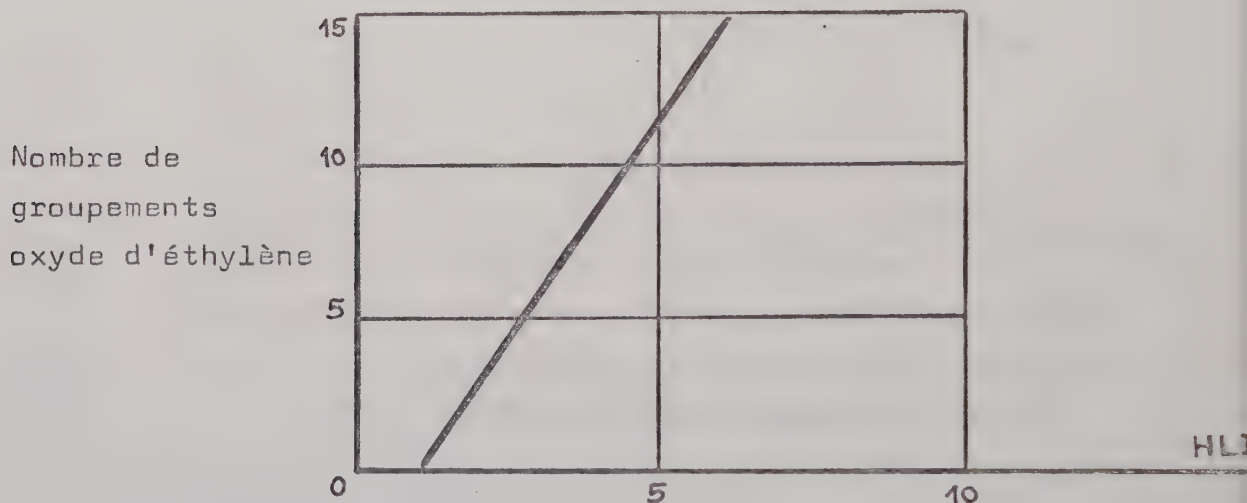


Figure n° 12 : Relation entre le nombre de groupements oxyde d'éthylène et la valeur HLB des surfactifs.

Pour les surfactifs pauvres ou dépourvus de groupements oxyde d'éthylène il y a similitude entre les HLB GRIFFIN et les HLB DAVIES (tableau n° 8). En revanche, pour les surfactifs contenant des quantités importantes d'oxyde d'éthylène (éthers de polyoxyéthylène-glycols par exemple) il faut s'attendre à ce que les valeurs de DAVIES soient très inférieures à celles de GRIFFIN.

Dénominations chimiques	HLB GRIFFIN	HLB DAVIES
Laurylsulfate de sodium	40	(40)
Oléate de potassium	20	(20)
Oléate de sodium	18	(18)
Monooléate de sorbitanne polyoxéthyléné (Tween 80)	15	15,8
Monolaurate de sorbitanne (Span 20)	8,6	8,5
Monopalmitate de sorbitanne (Span 40)	6,7	6,6
Monostéarate de sorbitanne (Span 60)	5,9	5,7
Monooléate de sorbitanne (Span 80)	4,3	5,0
Monolaurate de propylène-glycol	4,5	4,6
Distéarate de sorbitanne	~~#~~ 3,5	3,9
Monostéarate de glycérol	3,8	3,7
Monostéarate de propylène-glycol	3-4	1,8
Tristéarate de sorbitanne	2,1	2,1
Alcool cétylique	1	1,3
Alcool oléique	1	(1)
Tétrastéarate de sorbitanne	~~#~~ 0,5	0,3

Tableau n° 8

Comparaison entre les HLB GRIFFIN et les HLB DAVIES de
quelques surfactifs.

Un inconvénient de la méthode de DAVIES est que la polarité, qui contribue à l'hydrophilie du groupement, diminue avec une augmentation de la taille de la molécule. Ainsi, l'addition de molécules d'oxyde d'éthylène à une molécule de surfactif, augmente différemment sa polarité, selon que celle-ci est de petite ou de grande taille : un même nombre d'unités d'oxyde d'éthylène augmente beaucoup plus la polarité d'une petite molécule que celle d'une grande molécule.

En outre, la méthode de DAVIES ne s'applique que si la structure de la molécule du surfactif est parfaitement connue.

Dans le système de DAVIES, comme dans celui de GRIFFIN, il est impossible de calculer le HLB des surfactifs ioniques, car le "nombre de groupe" dans ces produits est influencé par l'ionisation.

Relation entre HLB et taux de coalescence

Le but de GRIFFIN n'était que pratique. L'auteur souhaitait essentiellement établir une classification des surfactifs propre à faciliter leur choix. Il est intéressant de noter que le but de DAVIES est en revanche plus théorique. Ses déterminations du HLB font partie d'un ensemble de recherches sur la cinétique de la coalescence⁽⁸⁶⁾. L'auteur par l'intermédiaire du taux de coalescence établit notamment une relation entre le HLB des surfactifs utilisés et le sens des émulsions obtenues.

Le raisonnement suivi par DAVIES est brièvement décrit dans les lignes suivantes :

A/ soit d'abord deux phases huileuses séparées par de l'eau (figure n° 13 (a)) contenues dans un tube à centrifuger lipophile.

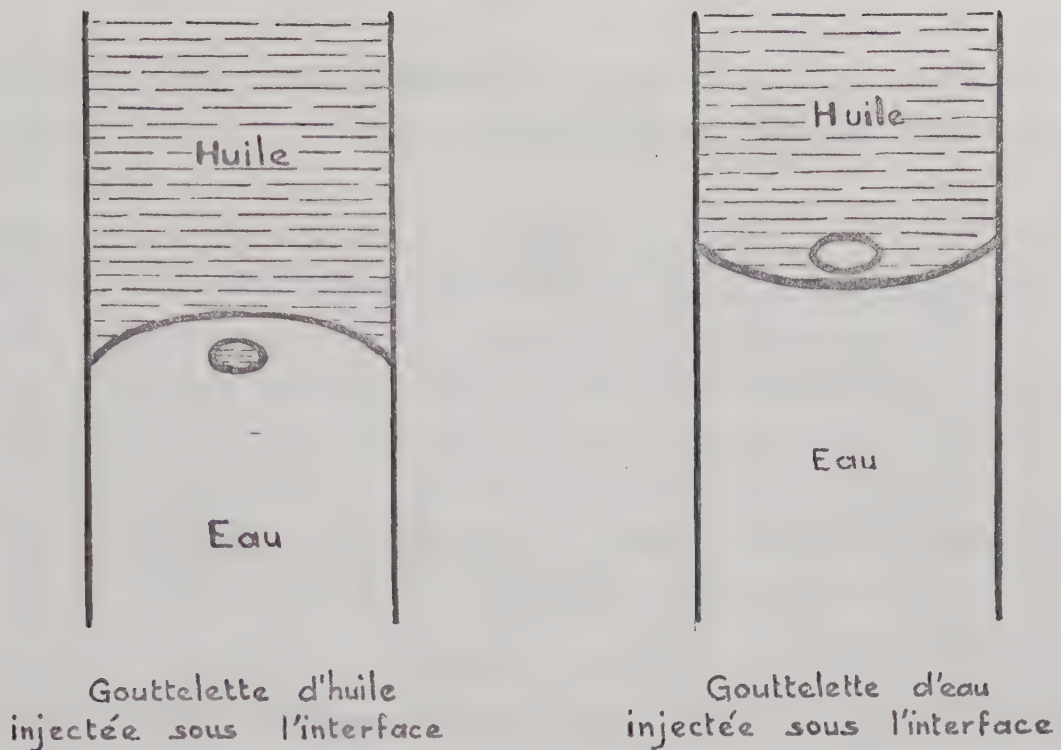


Figure n° 13

Modèle d'étude du
taux de coalescence pour
les systèmes H/E (a)

Modèle d'étude du
taux de coalescence pour
les systèmes E/H (b)

Le premier élément qui intervient sur la vitesse de coalescence est la charge électrique des surfaces huileuses; si les surfaces sont chargées, elles se repoussent et les chances de coalescence sont diminuées. Le taux de coalescence Rate 1, correspondant au système de la figure (a) dépend ainsi de deux facteurs.

- Un facteur de collision A_1 en liaison avec le volume de la phase huileuse et la viscosité de l'eau.

- Une énergie de barrière due au potentiel électrique ψ_0 des surfaces.

$$\text{Rate}_1 = A_1 \exp (- 0,24 \gamma_o^2 / RT) \quad (1).$$

Le coefficient 0,24 a été obtenu à l'aide d'une relation faisant intervenir Σ et γ_o^2 (89).

Le deuxième élément important est la présence d'eau d'hydratation à la surface des particules d'huile. Certains agents stabilisants en effet, ne sont pas chargés et agissent en maintenant de l'eau à la surface des particules. Cette eau doit être déplacée pour que la coalescence puisse se produire. L'énergie totale de barrière $\Sigma E h$ nécessaire pour ce déplacement dépend du nombre et du type des groupements hydratés pour chaque molécule de surfactif et aussi de la fraction d'interface couverte θ .

$$\text{Rate}_1 = A_1 \exp (- \theta \Sigma E h / RT).$$

Au total, la charge électrique et l'eau d'hydratation peuvent toutes les deux diminuer la valeur de Rate_1 . Les deux barrières agissent simultanément et la valeur de Rate_1 est donnée par l'équation globale suivante :

$$\text{Rate}_1 = A_1 \exp (- 0,24 \gamma_o^2 - \theta \Sigma E h) / RT).$$

B/ Soit maintenant deux phases aqueuses séparées par de l'huile (figure n° 13 (b)) contenues dans un tube à centrifuger hydrophile.

Le taux de coalescence Rate_2 est fonction

- d'un facteur de collision A_2 ,
- de la fraction d'interface θ couverte par l'émulsionnant.

(1) La présence du terme γ_o^2 explique la très grande sensibilité des émulsions à une faible augmentation de la teneur en sels.

Cette augmentation réduit γ_o et ainsi Rate_1 est nettement accru.

- du nombre n de CH_2 dans chaque chaîne hydrocarbonée.

L'énergie de barrière de chaque CH_2 pour le passage de l'eau étant d'environ 300 calories, Rate_2 est défini par l'équation :

$$\text{Rate}_2 = A_2 \exp (- 2 n \theta \times 300/RT).$$

A partir des deux équations précédentes, il est possible d'écrire :

$$\frac{\text{Rate}_2}{\text{Rate}_1} = \frac{A_2}{A_1} \exp \frac{+ 0,24 \varphi_0^2 + \theta \sum h e - 600 n \theta}{R T}$$

La dernière équation permet de prévoir le sens de l'émulsion obtenue lorsque de l'eau et une huile sont agitées. Ce sens dépend des valeurs de Rate_1 et de Rate_2 (89).

- une émulsion H/E se forme si $\frac{\text{Rate}_2}{\text{Rate}_1} \gg 1$,
- une émulsion E/H se forme si $\frac{\text{Rate}_2}{\text{Rate}_1} \ll 1$.

En outre, l'émulsion n'est stable que si Rate_1 ou Rate_2 est inférieur à 10^{-6} Å.

En poursuivant ses calculs, et en comparant notamment l'équation précédente à celle utilisée pour la détermination du HLB ($\text{HLB} - 7 = \sum (\text{"nombre de groupe" hydrophile}) - n \times 0,475$), DAVIES aboutit enfin à l'équation suivante :

$$\ln \frac{\text{Rate}_2}{\text{Rate}_1} = 2,2 \theta (\text{HLB} - 7).$$

Cette équation met en évidence la relation qu'il y a entre le HLB d'un surfactif et le sens de l'émulsion obtenue.

Elle montre en particulier que pour $HLB = 7$, aucun type d'émulsion n'est favorisé. Il en est de même d'ailleurs si θ est très petit quel que soit le HLB .

5) Méthode de RIMLINGER

Cet auteur de même que DAVIES, remet en cause la détermination du HLB à partir d'une base pondérale.

Le système proposé par RIMLINGER (90) pour mesurer l'hydrophilie réelle des surfactifs est comme celui de DAVIES, fondé sur la structure même du surfactif. Le HLB est obtenu en additionnant les "nombre de groupe" correspondant aux divers groupements de la molécule. Les "nombre de groupe" ou coefficients d'hydrophilie proposés par RIMLINGER figurent dans le tableau n° 9.

		Coefficients d'hydrophilie de RIMLINGER
<u>Groupes hydrophiles :</u>		
• $COO K$		
• $COO Na$		
• N (amine tertiaire).....		
• Ester		(-0,3) ?
• Ester (du noyau sorbitanne)		
• $COO H$		+1,5
• Hydroxyle		+1,9
• Hydroxyle (du noyau sorbitanne) ...		
• $-O-$		
<u>Groupes lipophiles :</u>		
• $-CH <$		
• $-CH_2 -$		
• $CH_3 -$		-0,475 (éthers)
• $=CH -$		-1,13 (esters)
<u>Groupes dérivés :</u>		
• $-(CH_2-CH_2-O)-$		+ 0,9
• $-(CH_2-CH_2-CH_2-O)-$		

Tableau n° 9

Coefficients d'hydrophilie selon RIMLINGER

Ils ont été déterminés d'une part en prenant pour base les résultats de GRIFFIN et d'autre part en déterminant l'indice d'éthanol ⁽¹⁾ de différents surfactifs.

Comme ceux de DAVIES, ils sont positifs pour les groupements hydrophiles et négatifs pour les groupements lipophiles. En outre, pour un même groupement, la valeur du "nombre de groupe" peut être différente. Elle dépend par exemple de la localisation de ce groupement dans la molécule.

Pour un surfactif de structure donnée la valeur HLB est calculée selon la formule :

$$\text{HLB} = 10 + \sum (\text{"nombre de groupe" hydrophile}) + \sum (\text{"nombre de groupe" lipophile}).$$

Comme celui de DAVIES le système de RIMLINGER est un "système linéaire". La valeur HLB est directement proportionnelle (figure n° 14) au nombre de groupements oxyde d'éthylène.

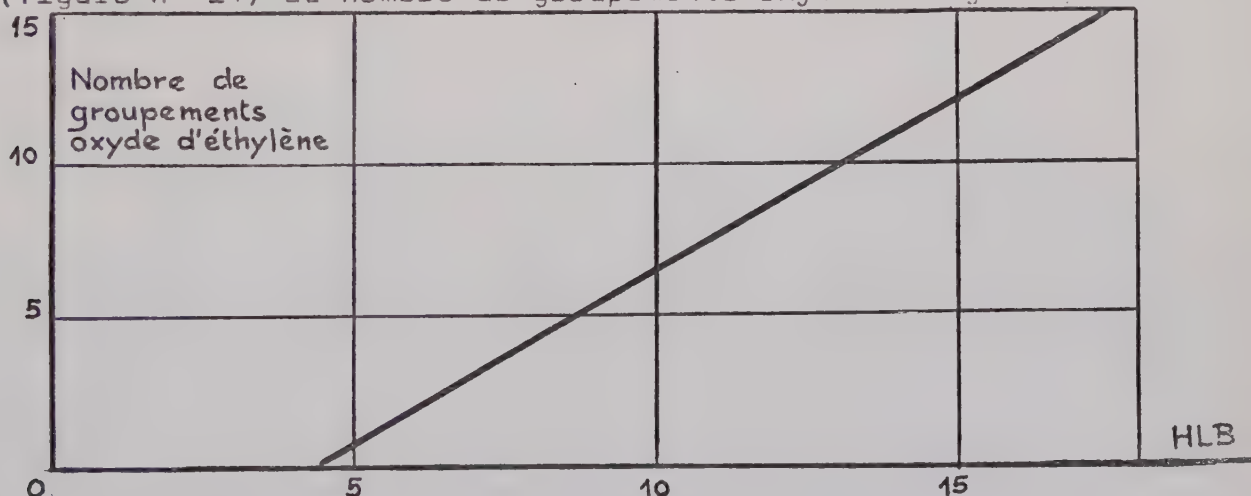


Figure n° 14 : Relation entre le nombre de groupements oxyde d'éthylène et la valeur HLB des surfactifs.

(1) L'indice d'éthanol défini par l'auteur est la quantité d'éthanol nécessaire pour rendre isotrope une émulsion formée de toluène, d'eau et du surfactif.

	Dénominations chimiques	Noms commerciaux		HLB GRIFFIN	HLB linéaires
1	Ether laurylique de polyoxyéthylène-glycol...(4) (1)	BRIJ 30		9,7	-
2	Ether laurylique de polyoxyéthylène-glycol...(23)	BRIJ 35		16,9	26,9
3	Ether cétylique de polyoxyéthylène-glycol...(2)	BRIJ 52		5,3	6,1
4	Ether cétylique de polyoxyéthylène-glycol...(10)	BRIJ 56		12,9	13,3
5	Ether cétylique de polyoxyéthylène-glycol...(20)	BRIJ 58		15,7	22,3
6	Ether stéarylique de polyoxyéthylène-glycol...(2)	BRIJ 72		4,9	5,15
7	Ether stéarylique de polyoxyéthylène-glycol...(10)	BRIJ 76		12,4	12,35
8	Ether stéarylique de polyoxyéthylène-glycol...(20)	BRIJ 78		15,3	21,15
9	Ether oléylique de polyoxyéthylène-glycol...(2)	BRIJ 92		4,9	-
10	Ether oléylique de polyoxyéthylène-glycol...(10)	BRIJ 96		12,4	12,35-13
11	Ether oléylique de polyoxyéthylène-glycol...(20)	BRIJ 98		15,3	21,4-22,1
12	Monolaurate de sorbitanne	SPAN 20		8,6	4-4,6
13	Monopalmitate de sorbitanne.....	SPAN 40		6,7	2,7-3,5
14	Monostéarate de sorbitanne	SPAN 60		4,7	1,7-2,7
15	Monooléate de sorbitanne..	SPAN 80		4,3	4,3
16	Monolaurate de sorbitanne polyhydroxyéthylé	TWEEN 20		16,7	21-22
17	Monopalmitate de sorbitanne polyhydroxyéthylé...	TWEEN 40		15,6	17-19
18	Monostéarate de sorbitanne polyhydroxyéthylé.....	TWEEN 60		14,9	13,6-14,6
19	Monooléate de sorbitanne polyhydroxyéthylé	TWEEN 80		15,0	13,5-16,1
20	Stéarate de diéthylène-glycol.....			4,7	-
21	Stéarate de polyoxyéthylène-glycol.....	MYRJ 49		15,0	-
22	Stéarate de glycérol	TEGO-MULS MS		3,8	-
(1) Nombre de groupements oxyde d'éthylène dans la molécule					

Tableau n° 10

Comparaison entre les valeurs des HLB GRIFFIN et RIMLINGER.

Le système RIMLINGER diffère toutefois du système DAVIES :

- par la valeur de certains "nombre de groupe". Ainsi le groupement oxyde d'éthylène a une valeur plus élevée dans le système de RIMLINGER (0,9 au lieu de 0,33). Ceci pourrait s'expliquer par le fait que DAVIES a calculé ses "nombre de groupe" à l'aide de surfactifs à liaison ester (surfactifs hétérogènes) tandis que RIMLINGER a utilisé pour ses déterminations des surfactifs à liaison éther (surfactifs homogènes).

- par le coefficient utilisé dans l'équation de calcul de HLB. Il est égal à 10 chez RIMLINGER au lieu de 7 chez DAVIES.

- Comparaison des systèmes RIMLINGER et GRIFFIN

Les valeurs HLB des surfactifs sont à peu près semblables dans le système GRIFFIN et dans le système RIMLINGER pour les valeurs inférieures à 13 (tableau n° 10). Au delà de ce chiffre, les HLB trouvés par le système RIMLINGER sont nettement supérieurs à ceux du système de GRIFFIN.

Ceci apparaît nettement sur les courbes représentant dans les deux systèmes le HLB en fonction du nombre de groupements oxyde d'éthylène. Comme il a été dit précédemment la courbe est asymptote dans le système GRIFFIN et linéaire dans celui de RIMLINGER.

- Comparaison des systèmes RIMLINGER et DAVIES

Les valeurs HLB des surfactifs sont très différentes dans le système DAVIES et dans le système RIMLINGER. Les valeurs des HLB dans ce dernier système sont très supérieures à celles de DAVIES. Ceci s'explique par la valeur du coefficient (supérieur de trois unités) dans le système de RIMLINGER et par l'hydrophilie plus importante conférée au groupement oxyde d'éthylène dans ce système.

III - DETERMINATION DU HLB DES SURFACTIFS PAR VOIE EXPERIMENTALE

1) Dispersion dans l'eau

Deux surfactifs peuvent avoir un même HLB et présenter des solubilités différentes. Le HLB n'est pas uniquement lié à la solubilité dans l'eau. Toutefois la corrélation entre ces deux caractéristiques peut être utilisée comme étape préliminaire pour établir, avant toute détermination précise, un ordre de grandeur de l'hydrophilie d'un surfactif. Les données nécessaires sont inscrites dans le tableau n° 11 (91).

HLB	
1 - 4	Pas de dispersion.
3 - 6	Dispersion faible.
6 - 8	Dispersion laiteuse après une très forte agitation.
8 - 10	Dispersion stable et blanche presque translucide à la partie supérieure.
10 - 13	Dispersion transparente à claire.
13	Solution claire.

Tableau n° 11

Valeurs HLB obtenues par dispersion des surfactifs dans l'eau.

2) Titration aqueuse

Le HLB des surfactifs intervient dans les phénomènes de solubilisation et il peut de ce fait être déterminé à partir d'une mesure précise du pouvoir tiers solvant (pouvoir solubilisant).

Ainsi GREENWALD et coll. (92) déterminent par titration aqueuse la valeur HLB d'un surfactif non-ionique.

- 1 g du produit à tester est introduit dans 30 ml d'un mélange de solvants benzène-dioxane. La solution claire obtenue est additionnée lentement d'eau distillée jusqu'à apparition d'un trouble persistant correspondant à une séparation des phases.

La quantité d'eau ajoutée est appelée "nombre d'eau". Pour les surfactifs non-ioniques elle est directement proportionnelle à la valeur HLB. La proportionnalité est légèrement différente selon que les surfactifs sont oxyéthylénés ou non (figure n° 15).

Avant toute détermination la valeur du "nombre d'eau" des solvants eux-mêmes doit être déterminée. Selon les auteurs, la température et la rapidité de titration n'ont qu'une très faible influence. En revanche, le résultat peut être perturbé par la présence d'impuretés dans les solvants et semble délicate pour les bas HLB.

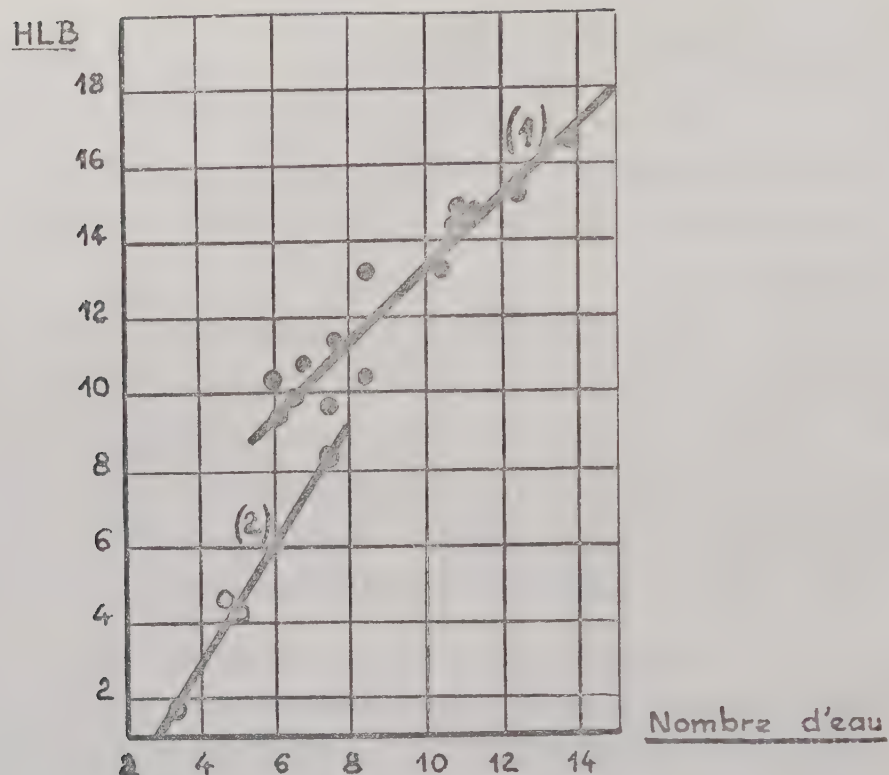


Figure n° 15 : Relation entre le HLB et le nombre d'eau de quelques surfactifs à liaison ester.

- 1. Esters d'alcools polyoxyéthylénés.
- 2. Esters de polyols non polyoxyéthylénés.

3) Chromatographie sur papier

NAKAGAWA et NAKATA (93) ont appliqué une technique de chromatographie sur papier à une série de surfactifs non ioniques dérivés de polyoxyéthylène-glycols. Les solvants utilisés sont le butanol et la pyridine saturée d'eau. La révélation se fait avec le réactif de DRAGENDORFF, les taches apparaissent en jaune orange. En outre, une solution diluée d'amylose puis une solution d'iode N/350 sont pulvérisées sur le papier, celui-ci se colore en bleu, les taches apparaissent alors en rouge pâle.

Ces auteurs ont montré qu'en dehors d'une exception, le Tween 61, les Rf sont inversement proportionnels aux HLB des surfactifs (figure n° 16).

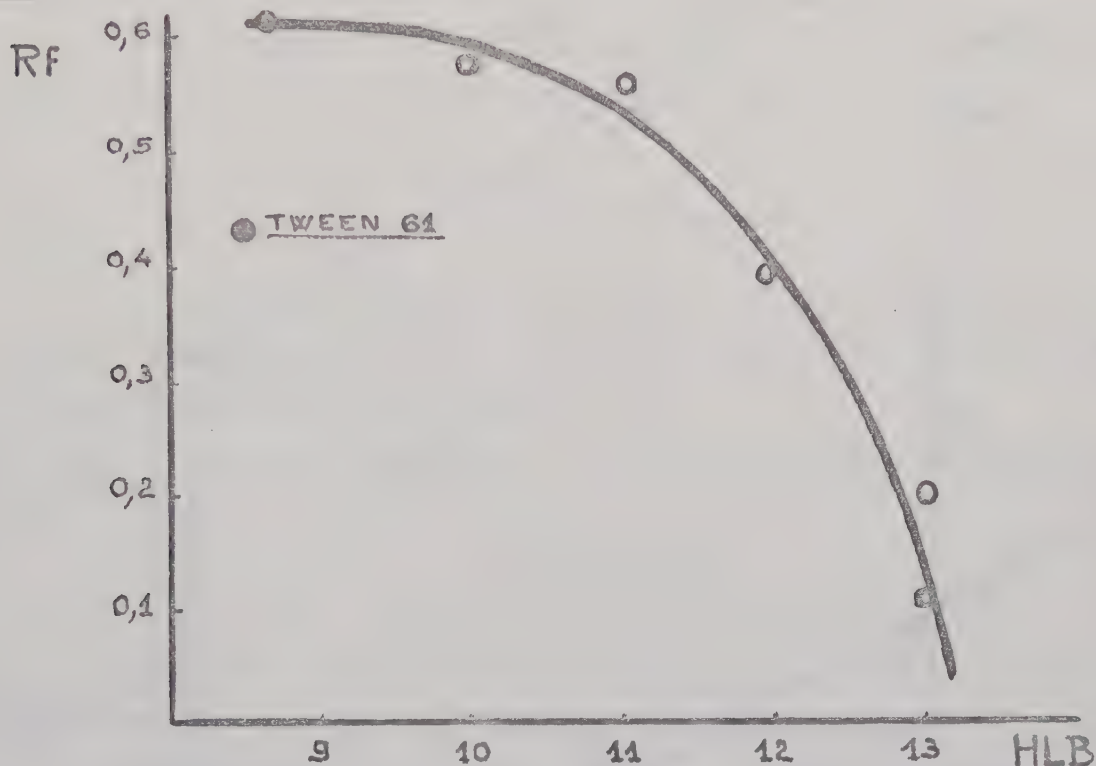


Figure n° 16 : Relation entre le Rf et la valeur HLB de quelques surfactifs.

4) Chromatographie en phase gazeuse

Les premières déterminations ont été faites par HARVA et coll. (94) avec des surfactifs non-ioniques. La méthode utilisée est une chromatographie inversée. Les corps à tester forment la phase stationnaire, et les produits injectés sont des hydrocarbures.

Opérant dans des conditions bien déterminées, les auteurs calculent à partir des résultats obtenus le coefficient de partage des hydrocarbures. Ils notent que lorsque l'hydrocarbure

est le diisobutylène, les coefficients obtenus sont en étroite relation avec le HLB des surfactifs (figure n° 17).

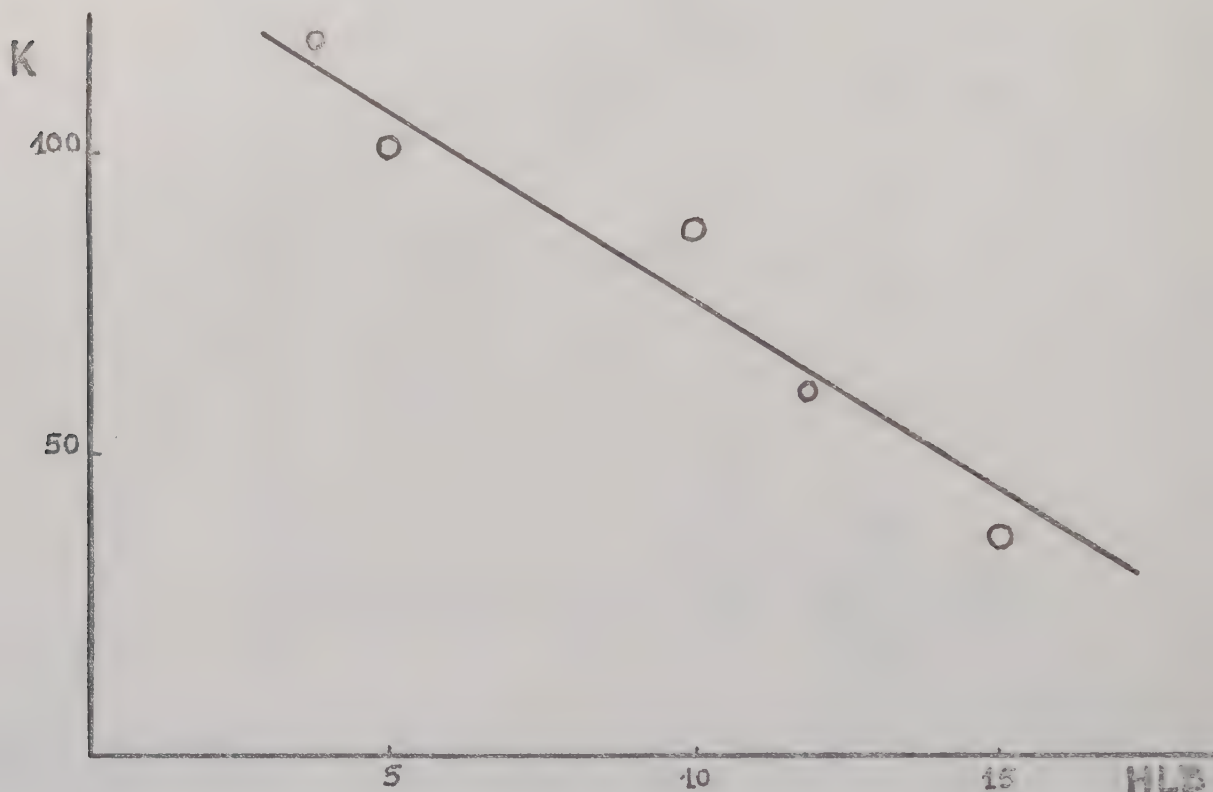


Figure n° 17 : Relation entre le coefficient de partage du diisobutylène et le HLB de quelques surfactifs.

- Une autre méthode de mesure, faisant appel à la chromatographie en phase gazeuse a été décrite par HUEBNER (95).

Le solvant utilisé est le méthanol. L'auteur détermine le temps de rétention de cette substance en prenant comme phase stationnaire les surfactifs étudiés. A partir des temps trouvés l'auteur calcule pour chaque surfactif un indice de polarité. Celui-ci est en étroite relation avec le HLB.

- Une troisième méthode de détermination du HLB par chromatographie en phase gazeuse a été proposée par BECHER et coll. (96).

Ces auteurs utilisent également comme phase stationnaire les différents surfactifs à tester, mais comme solvants un mélange d'éthanol (substance polaire) et d'hexane (substance apolaire) en quantités égales.

La valeur retenue est le rapport "p" existant entre les temps de rétention des deux solvants :

$$p = R_{\text{éthanol}} / R_{\text{hexane}}$$

Selon BECHER, il existe une relation linéaire entre la valeur trouvée pour "p" et le HLB du surfactif utilisé comme phase stationnaire. (figure n° 18).

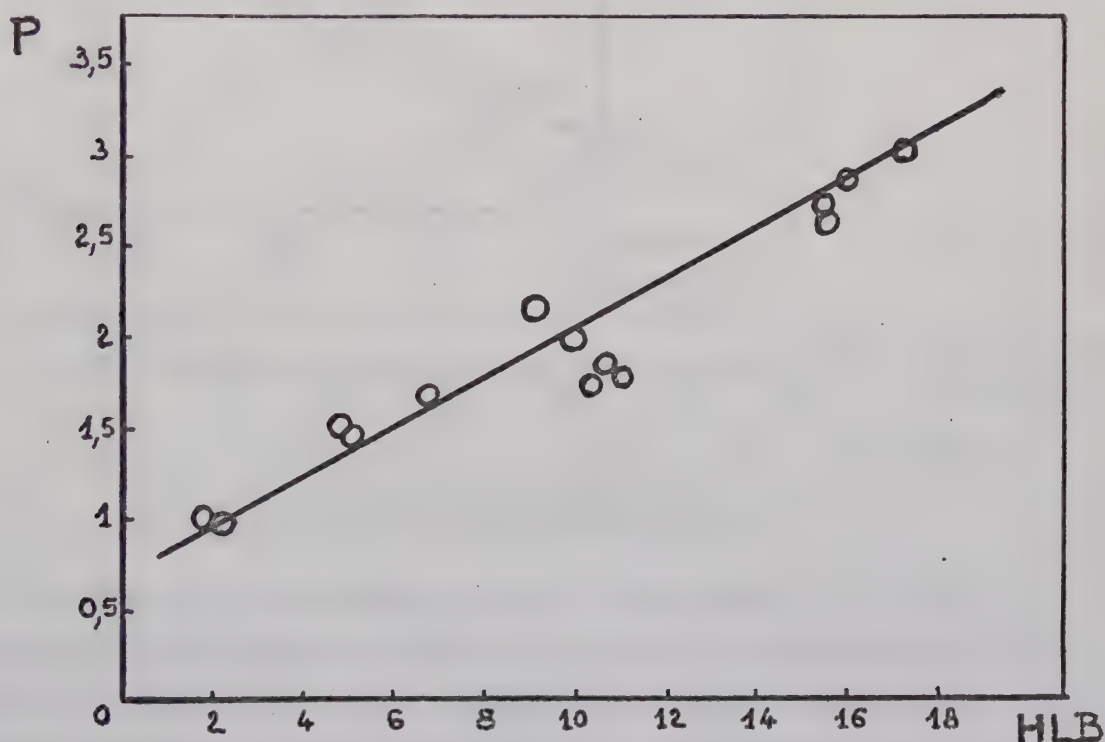


Figure n° 18 : Relation entre les temps de rétention et les HLB des esters de sorbitanne polyoxyéthylénés et non polyoxyéthylénés.

Ces auteurs ont constaté qu'en présence d'un mélange de surfactifs, il n'y a pas toujours linéarité entre les temps de rétention des solvants et les valeurs HLB des surfactifs du mélange. Ainsi qu'il peut être noté sur la figure n° 19 la déviation par rapport à la linéarité est négative.

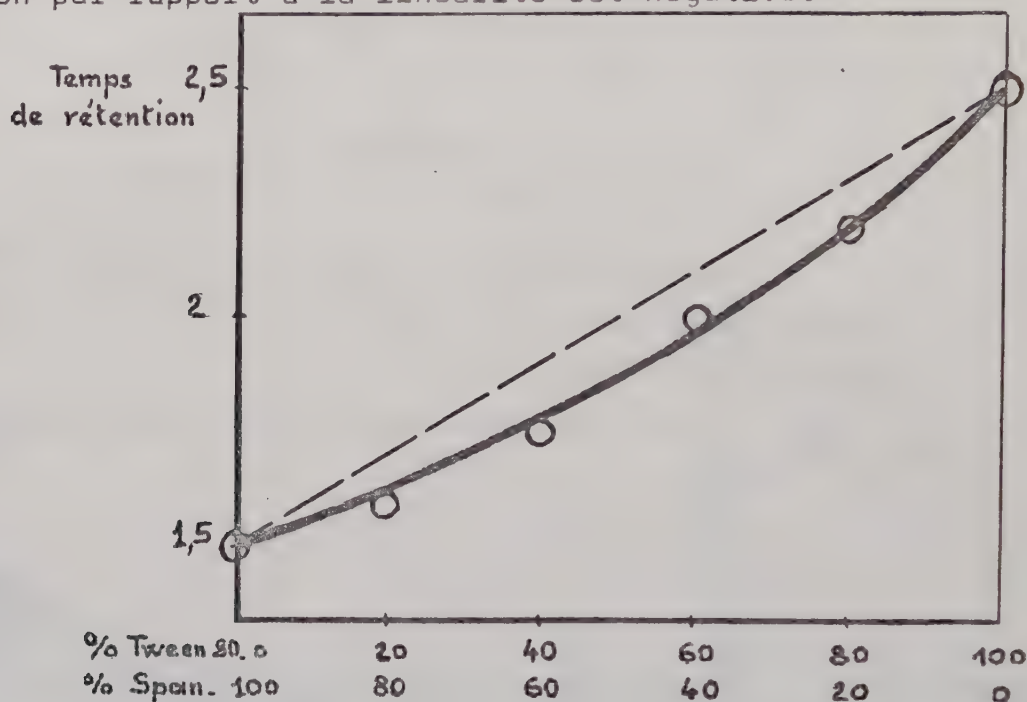


Figure n° 19 : Relation entre les temps de rétention et les % des mélanges de SPAN et de TWEEN 80.

.5) Concentration micellaire critique

Plusieurs auteurs ont étudié la CMC de surfactifs et ont tenté de trouver une relation entre cette valeur et la partie hydrophile de la molécule. Ainsi Lun HSIAO et collaborateurs (97) ont étudié des dérivés du nonylphénol plus ou moins polyoxyéthylénés.

Ces auteurs ont constaté que la CMC augmente avec la longueur de la chaîne polyoxyéthylénée et diminue avec une augmentation de la concentration en électrolyte. L'effet de la longueur de la chaîne peut être représenté par l'expression :

$$\log C M C = 0,056 R + k .$$

- C M C = concentration micellaire critique,
 R = moyenne du nombre d'unités oxyde d'éthylène dans la chaîne,
 k = constante dépendant du type et de la concentration en électrolyte.

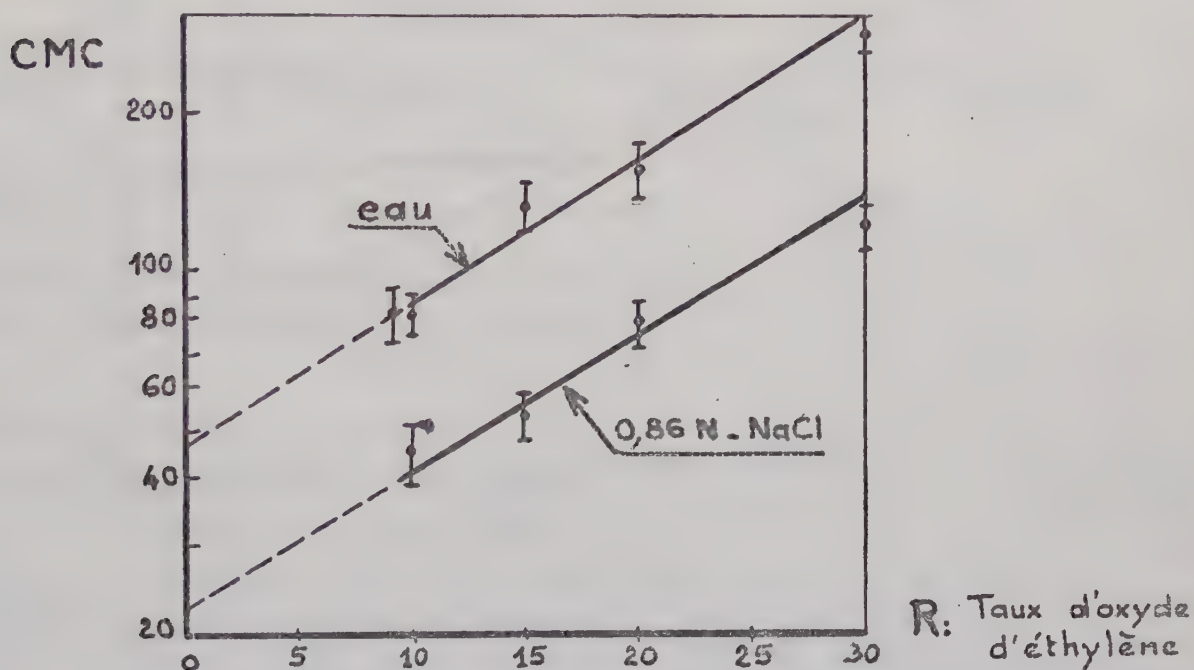


Figure n° 20 : Effet du taux d'oxyde d'éthylène et d'électrolyte sur la C M C.

De son côté, BECHER (98) a montré sur une série d'éthers polyoxyéthylénés qu'il existe une relation linéaire entre la C M C et le taux d'oxyde d'éthylène. La pente de la droite (figure n° 21) diffère selon la nature de la partie lipophile ; plus le nombre de carbone dans la partie lipophile est faible, plus la concentration micellaire critique croît lorsque le nombre de groupements oxyde d'éthylène augmente. (L'alcool oléylique a le même nombre d'atomes de carbone que l'alcool stéarylique mais la présence d'une double liaison équivaut à une augmentation de la longueur de la chaîne).

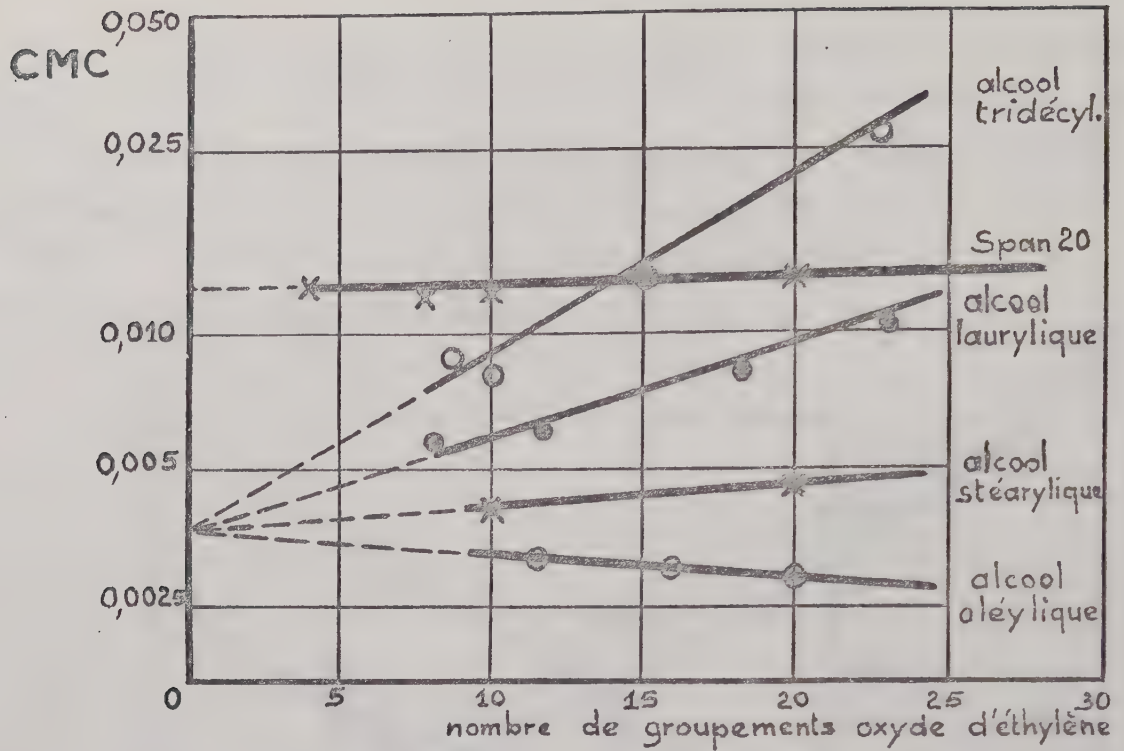


Figure n° 21 : Relation entre le C M C d'éthers d'alcools et le nombre de groupements oxyde d'éthylène.

D'autre part, WACHS et HAYAHNO (99) ont étudié des esters de saccharose et ont trouvé la relation :

$$\log C M C = \frac{HLB - K'''}{K''}$$

K'' et K''' sont deux constantes ayant même valeur à l'intérieur d'une série homologue.

WACHS (100) en outre, a montré qu'il y a une relation entre la C M C et le HLB pour une série homologue d'esters d'acides gras du saccharose. Il a constaté que la relation n'est pas tout à fait identique, selon que le HLB est calculé selon GRIFFIN ou selon DAVIES (figure n° 22).

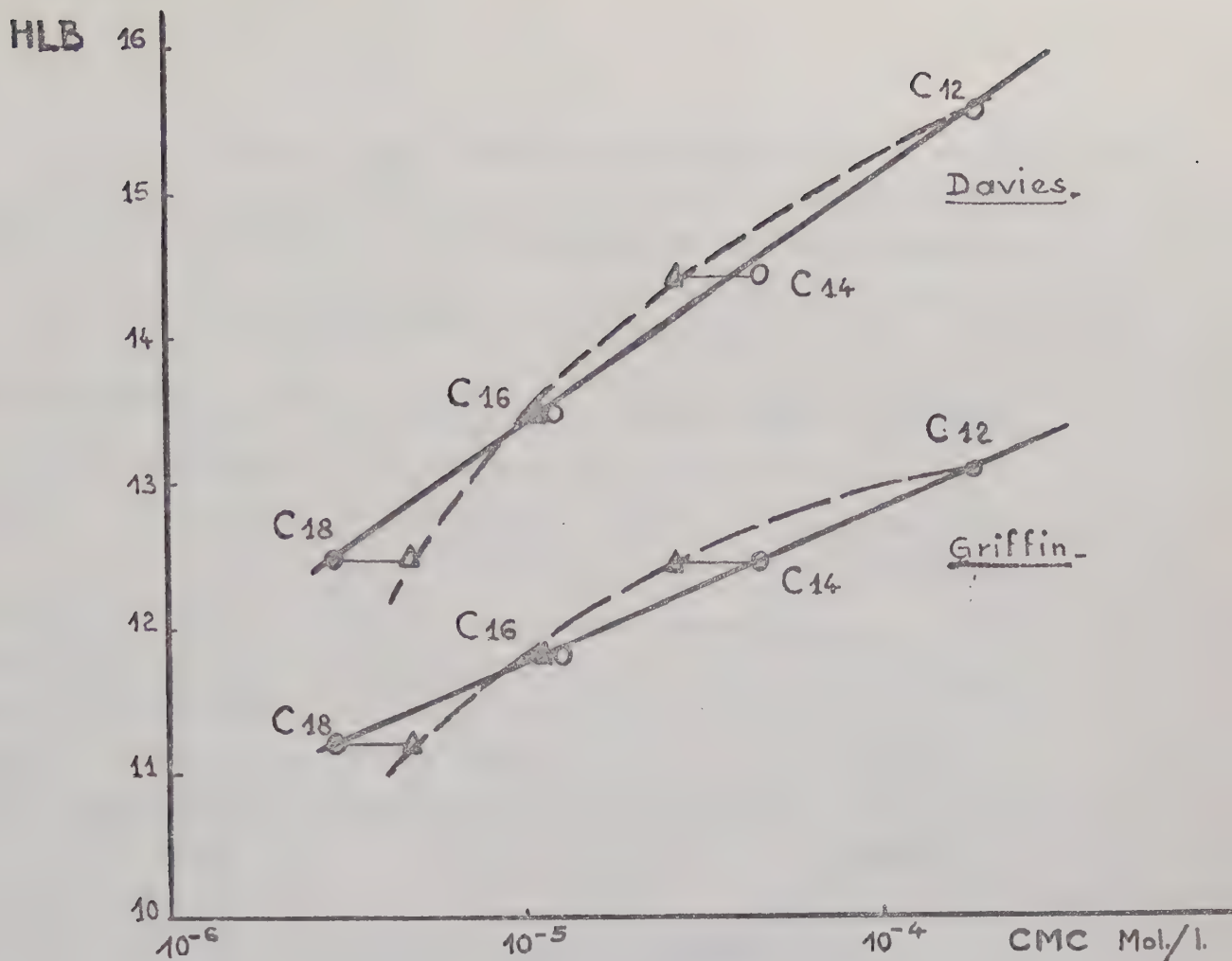


Figure n° 22 : Relation entre la C M C et le HLB d'esters du saccharose

———— : C M C calculée
 ----- : C M C expérimentale

Enfin, WACHS et REINHARDT (101), lors d'une étude ultérieure sur la C M C de quelques monoglycérides d'acides gras insaturés ont précisé les facteurs qui influencent cette valeur. Ces auteurs ont bien montré que si la C M C est influencée notamment par l'encombrement stérique et la position de la double liaison dans la molécule de surfactif elle l'est aussi par la valeur HLB. Ainsi l'augmentation du HLB entraînant une augmentation d'affinité pour l'eau, entraîne une augmentation de la C M C. La relation entre ces valeurs et le HLB est donnée par les formules suivantes :

$$\log C M C = K' \left(\frac{A}{HLB} - M \right)$$

lorsque la valeur du HLB est obtenue selon la méthode GRIFFIN.

$$\log C M C = \left(\frac{HLB - K''}{K''} \right)$$

lorsque la valeur du HLB est obtenue selon la méthode de DAVIES.

Les constantes sont valables à l'intérieur d'une série homologue. La C M C est déterminée par des mesures de tensions de surface à l'aide du tensiomètre Lecomte de Nouy.

Conformément à ces résultats, SCHÖTT (102) a trouvé une relation entre le HLB et la C M C pour des dérivés du dodécanol et de nonylphénols plus ou moins polyoxyéthylénés. La relation varie pour les deux séries de produits et selon que le HLB est calculé par la méthode de GRIFFIN ou par la méthode de DAVIES.

6) Par le coefficient d'étalement

ROSS et collaborateurs (103) ont tenté de relier le HLB au coefficient d'étalement d'une phase interne liquide à la surface d'une phase externe contenant 1 % de surfactifs ⁽¹⁾

(1) Les coefficients d'étalement sont déterminés par des mesures de tension superficielle et de tension interfaciale. Ils correspondent à :

$$S_1 = Y_E - (Y_H + Y_{HE})$$

$$S_2 = Y_H - (Y_E + Y_{EH}).$$

Y_E représente la tension superficielle d'une solution aqueuse contenant 1 % de mélange de surfactifs.

Y_H représente la tension superficielle d'une solution huileuse contenant 1 % de mélange de surfactifs.

Lorsque de l'huile est déposée sur une série de solutions aqueuses à 1 % de surfactifs ayant différents HLB, il existe une relation entre le coefficient d'étalement de l'huile et le HLB du surfactif. La figure n° 23 montre que pour les HLB inférieurs à 8 il n'y a pas linéarité car les surfactifs ne sont pas assez solubles dans l'eau mais, qu'entre HLB 8 et 14 la relation est linéaire. En outre, pour les HLB supérieurs à 14 les coefficients d'étalement deviennent positifs.

De même, lorsque de l'eau est déposée sur l'huile contenant les surfactifs, il existe une relation linéaire entre le HLB et le coefficient d'étalement (sauf pour les HLB élevés moins solubles dans l'huile).

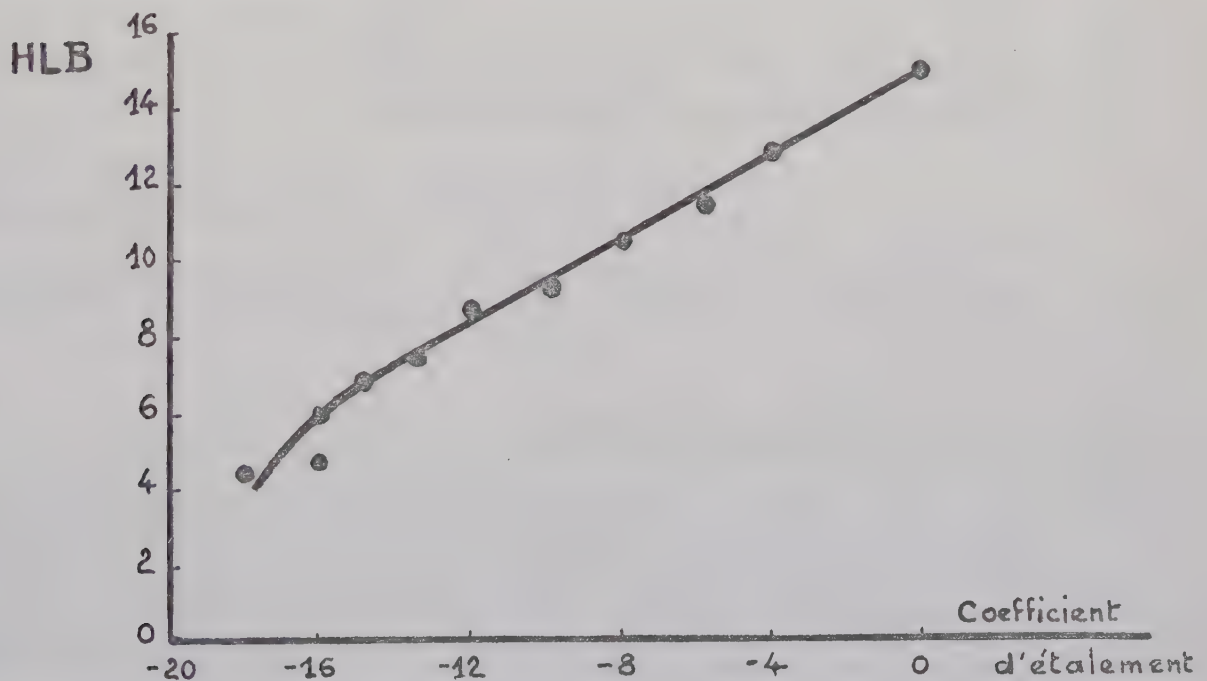


Figure n° 23 : Coefficient d'étalement d'une huile de ricin sur une série de solutions aqueuses contenant 1 % de surfactifs de différents HLB.

Selon BECHER (104) le coefficient d'étalement d'une phase huileuse sur une solution aqueuse de surfactifs peut servir à définir rapidement le HLB d'un surfactif. Il suffit pour cela de préparer des solutions aqueuses contenant une concentration donnée de surfactif. Les solutions sont mises dans une série de boîtes de Pétri, et sur chacune d'elles, est déposé 0,5 ml d'une série d'huiles de HLB critique connu.

Une huile différente est déposée sur chaque boîte en commençant par les huiles de HLB critique élevé. Au début, tant que le HLB critique de l'huile reste supérieur au HLB de l'émulsifiant, l'huile déposée forme un film (car son coefficient d'étalement est très positif). Ensuite, quand le HLB critique de l'huile devient proche du HLB de l'émulsifiant l'étalement de l'huile est moins important. Enfin, dès que le HLB critique de l'huile est égal au HLB du surfactif l'étalement devient nul. L'huile reste sous forme de goutte.

De la même façon, il est bien entendu possible de déterminer le HLB critique approximatif d'une phase huileuse. Il suffit alors d'utiliser des solutions aqueuses renfermant des mélanges de surfactifs de HLB connus.

7) Point de trouble

Les surfactifs non-ioniques et polyoxéthylénés sont moins solubles dans l'eau à chaud qu'à froid. Cette diminution de solubilité est due à la diminution du degré d'association entre les chaînes oxyéthylénées et l'eau lorsque la température augmente. Les micelles de surfactifs deviennent de plus en plus grandes, jusqu'à donner une solution trouble à une certaine température. Cette température est caractéristique d'un surfactif donné et elle est appelée "point de trouble" de ce surfactif.

La température à laquelle apparaît le point de trouble est fonction de la longueur de la chaîne oxyéthylénée du surfac-

tif et sa détermination a permis à GRIFFIN (105) d'évaluer le HLB des surfactifs non-ioniques très hydrophiles, solubles dans l'eau, de HLB supérieur à 13. Cet auteur a, en effet, trouvé une relation linéaire entre le point de trouble et le HLB des surfactifs ainsi que l'indique le tableau n° 12.

Point de trouble C°	HLB
< 40	< 13
approximativement 65	14
" 82	15
" 94	16
> 100	> 17

Tableau n° 12

Relation entre le point de trouble et le HLB de quelques surfactifs.

Une limite à cette méthode est que tous les surfactifs ne présentent pas le point de trouble. En outre, une étude de SCHOTT (106) faite sur un très grand nombre de surfactifs a montré que la relation entre HLB et point de trouble n'est pas toujours linéaire.

8) Mesure de la tension interfaciale

ALEXANDER, CHUN et MARTIN (87) ont déterminé le HLB d'un nombre assez important de surfactifs hydrosolubles à partir d'une mesure de tension interfaciale.

Cette mesure est faite à l'aide d'un tensiomètre de Lecomte de Nouy sur un système toluène-eau ; la solution aqueuse contient 0,1 % des surfactifs à tester ; les essais sont effectués à $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1$.

Les auteurs ont trouvé une relation linéaire entre la diminution de la tension interfaciale et le HLB des surfactifs testés. La tension interfaciale est d'autant plus faible que le HLB est élevé.

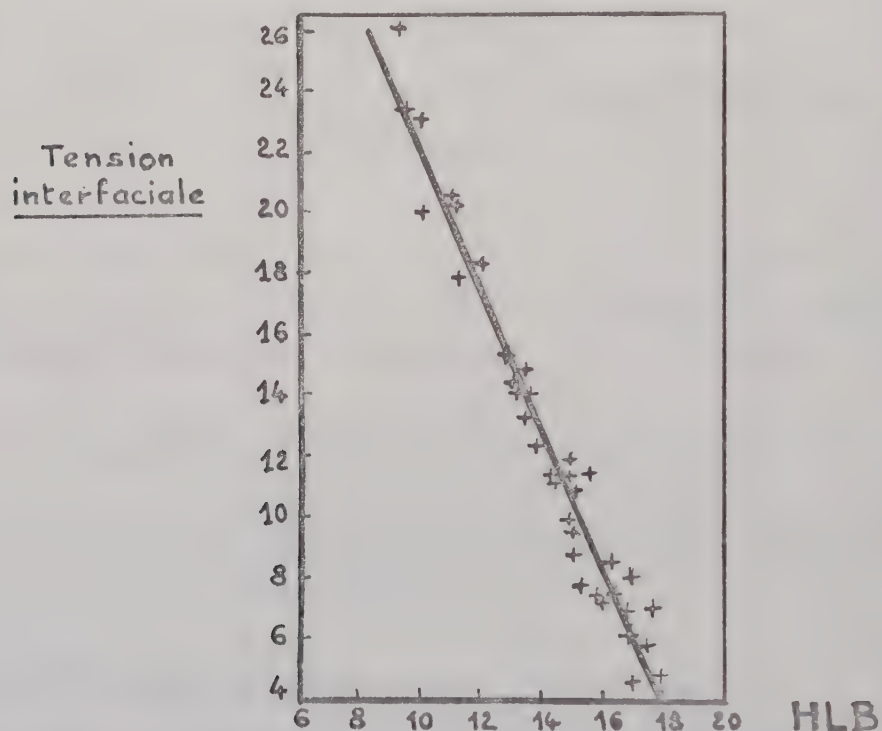


Figure n° 24 : Relation entre la tension interfaciale et le HLB de quelques surfactifs.

Le HLB des surfactifs peut être directement calculé selon l'équation :

$$\text{HLB} = - (Y - 45,7) (2,36)$$

Y = tension interfaciale mesurée.

Il est à noter que dans le cas de mélanges de surfactifs la tension interfaciale trouvée expérimentalement est toujours plus faible que celle attendue théoriquement. La différence entre la valeur expérimentale et la valeur théorique est d'autant plus importante que la différence entre les valeurs HLB des surfactifs présents dans le mélange est grande.

9) Test de l'émulsification : modification de la méthode de GRIFFIN.

La méthode de détermination expérimentale élaborée par GRIFFIN (81) étant longue à réaliser et l'interprétation des résultats assez délicate, différents auteurs ont tenté de l'améliorer.

CHUN, JOSLIN et coll (107) ont modifié la fabrication des émulsions. Ils utilisent des concentrations de surfactifs faibles, et les émulsions obtenues sont agitées mécaniquement et par intermittence pendant trois jours.

Ces modifications par rapport à la méthode de GRIFFIN, facilitent légèrement l'évaluation des résultats, mais le temps de fabrication est augmenté.

De leur côté, ROBBERS et BHATIA (108) ont essayé de réduire la durée de fabrication des émulsions et d'augmenter la précision de la méthode.

Ces auteurs comme GRIFFIN prennent deux surfactifs, l'un de HLB élevé, l'autre de HLB faible. Ils font deux solutions, A et B, avec les surfactifs choisis à une concentration définie et ils préparent à l'aide de ces solutions et de l'huile, deux stocks d'émulsions A et B. Les deux émulsions sont mélangées en concentrations variables, dans des tubes à centrifuger gradués, de façon à obtenir une série d'émulsions à différents HLB. Enfin, les tubes sont centrifugés à 1500 t/m pendant huit minutes. Une lecture

faite toutes les deux minutes permet selon les auteurs de reconnaître l'émulsion la plus stable. Le résultat sert à définir soit le HLB du surfactif si le HLB critique de l'huile est connu, soit le HLB critique de l'huile si le HLB du surfactif est déterminé.

Il est à noter que selon les auteurs, des émulsions préparées individuellement donnent les mêmes résultats que celles préparées selon la méthode qui vient d'être décrite.

La détermination expérimentale du HLB des surfactifs, par la méthode d'émulsification a été faite aussi par OHBA (109).

Dans une première série d'expériences OHBA cherche surtout à comparer les HLB obtenus par calcul à ceux déterminés par voie expérimentale.

Les HLB obtenus expérimentalement sont, pour certains surfactifs, très comparables à ceux obtenus par calcul selon la méthode de GRIFFIN. Ainsi, il y a concordance pour tous les stéarates de polyoxyéthylène-glycols. Pour les dérivés du sorbitanne, en revanche, les valeurs trouvées par voie expérimentale s'écartent légèrement de celles obtenues par calcul. De même, les éthers polyoxyéthylénés présentent par voie expérimentale des valeurs supérieures à celles obtenues par calcul et cette différence est d'autant plus grande que le HLB est élevé.

En outre, dans le même travail, OHBA met en doute l'additivité des HLB.

Dans une deuxième série d'expériences OHBA (110) s'intéresse plus particulièrement à la viscosité des émulsions obtenues.

Cet auteur montre qu'il existe deux maxima dans la courbe représentant la viscosité des émulsions en fonction du HLB du mélange de surfactifs. Des examens visuels et microscopiques l'autorisent à situer le HLB critique de l'huile étudiée entre les deux maxima.

Les résultats obtenus de cette façon sont à peu près comparables à ceux fournis par la méthode d'émulsification de GRIFFIN, mais présentent quelques différences avec ceux obtenus par calcul. (tableau n° 13)

En 1965 enfin, RIMLINGER (111) étudiant le HLB critique d'une huile minérale en présence de deux surfactifs non-ioniques a déterminé le HLB expérimental de quelques substances ; cette étude avait surtout pour but de vérifier leur pureté, leur identité ou leur efficacité comme émulsionnants. Les résultats trouvés montrent entre autre - que les carbures et les huiles ne présentent aucune activité émulsionnante.

- que les alcools et les acides gras sont des produits nettement lipophiles.

- que les différences de HLB trouvées pour des esters hydrophiles différemment estérifiés indiquent l'influence de corps étrangers sur cette valeur.

10) Mesure de la chaleur de dissolution

RACZ et ORBAN (112) ont déterminé la valeur HLB à partir de la mesure de la chaleur d'hydratation de certains surfactifs. Cette mesure est fondée sur le fait que l'hydratation d'un dérivé polyoxyéthyléné provoquant la création de ponts hydrogène, se manifeste par une libération d'énergie. La variation enthalpique intervenant lors de l'hydratation des surfactifs est mesurée. Elle permet de tirer des conclusions sur les rapports énergétique

Les auteurs ont essentiellement étudié les surfactifs non-ioniques. Ces produits, après avoir été soigneusement desséchés, sont introduits dans un calorimètre adiabatique dont la température est fixée à 20°C. La chaleur d'hydratation est mesurée à l'aide de thermocouples. La variation de force électrique, provoquée par la variation de chaleur des thermocouples est enregistrée à l'aide d'un galvanomètre puis d'un polarographe.

	HLB Test de l'émulsi- fication	HLB Test de viscosité	HLB obtenus par calcul
SPAN 20 ou monolaurate de sorbitanne	5,8	6,0	8,6
SPAN 40 ou monopalmitate de sorbitanne	4,4	5	6,7
SPAN 60 ou monostéarate de sorbitanne	4,7	4,7	4,7
SPAN 80 ou monooléate de sorbitanne	5,1	5	4,3
SPAN 83 ou sesquioléate de sorbitanne	5,2	5,1	3,7
SPAN 65 ou tristéarate de sorbitanne	6,5	6,2	2,1
TWEEN 20 ou monolaurate de sorbitanne polyoxyéthylène	17,3	18,5	16,7
TWEEN 40 ou monopalmitate de sorbitanne polyoxyéthylène	15,6	16	15,6
TWEEN 60 ou monostéarate de sorbitanne polyoxyéthylène	14,9	14,9	14,9
TWEEN 80 ou monooléate de sorbitanne polyoxyéthylène	15	16,5	15
Ether laurylique polyoxyéthylène (5 molécules oxyde éthylène)	9,7	9,6	10,8
Ether laurylique polyoxyéthylène (10 molécules oxyde éthylène)	16,4	16,4	14,1
Ether cétylique polyoxyéthylène (2 molécules oxyde éthylène)	7,6	7,7	5,1
Ether cétylique polyoxyéthylène (5 molécules oxyde éthylène)	11,1	11,1	9,8
Ether cétylique polyoxyéthylène (20 molécules oxyde éthylène)	18,4	18,1	15,5
Stéarate de polyoxyéthylène- glycol (10 molécules oxyde éthylène)	11,9	11,9	11,9

Tableau n° 13

Comparaison entre les valeurs des HLB obtenus par le test de l'émulsification, le test de viscosité et par calcul.

Les auteurs ont montré qu'il existe une relation linéaire entre le HLB et la chaleur d'hydratation des surfactifs.

Cette valeur peut être exprimée selon l'équation :

$$\text{HLB} = 0,42 \cdot \Delta H + 7,5$$

ΔH : chaleur d'hydratation mesurée expérimentalement et exprimée en cal. g/g.

Cette technique n'est valable que pour des surfactifs hydrophiles liquides. En effet, pour des surfactifs solides en dehors du processus d'hydratation, intervient aussi la variation enthalpique accompagnant la transformation de phase.

Des expériences faites avec des mélanges de surfactifs ont permis de constater que la relation linéaire entre HLB et chaleur d'hydratation n'est pas rigoureuse ; ceci serait dû, selon ces auteurs à la non parfaite additivité de la valeur HLB qui s'explique entre autre par la possibilité de réactions intermoléculaires entre les corps en présence.

La détermination du HLB par cette méthode est soumise à quelques restrictions, car les résultats sont très influencés par plusieurs facteurs, notamment (113).

- La présence d'impuretés dans les surfactifs tels que les polyols, qui ont eux-mêmes une chaleur d'hydratation importante.

- La concentration du surfactif. A une concentration supérieure à la C M C, il y a un effet thermique accompagnant la micellisation.

- La nature de la partie hydrophile. Celle-ci est très variable suivant les surfactifs : fonction alcool, éther, ester, et il est peu probable que toutes ces fonctions réagissent de la même manière avec l'eau.

11) Mesure de la constante diélectrique

La polarité d'une molécule est plus ou moins liée à la localisation et à la mobilité des charges électriques. Leur dissymétrie donne à la molécule un moment électrique permanent qui se révèle dans les phénomènes di-électriques. La polarité d'une molécule de surfactif est donc reflétée par la valeur de sa constante diélectrique.

GORMAN et HALL (114) ont utilisé la mesure de cette constante pour connaître le caractère polaire, c'est-à-dire le HLB de molécules de surfactifs. Les constantes diélectriques des surfactifs à tester sont déterminées à l'aide d'un oscilloscope SARGENT, modèle U. Les produits sont au préalable parfaitement desséchés afin d'éviter des erreurs dues à la présence d'eau, notamment pour les surfactifs très hydrophiles. Les essais sont effectués à une température de $25^{\circ}\text{C} \pm 1$.

Les auteurs ont trouvé une relation linéaire entre le HLB des surfactifs et le logarithme des constantes diélectriques.

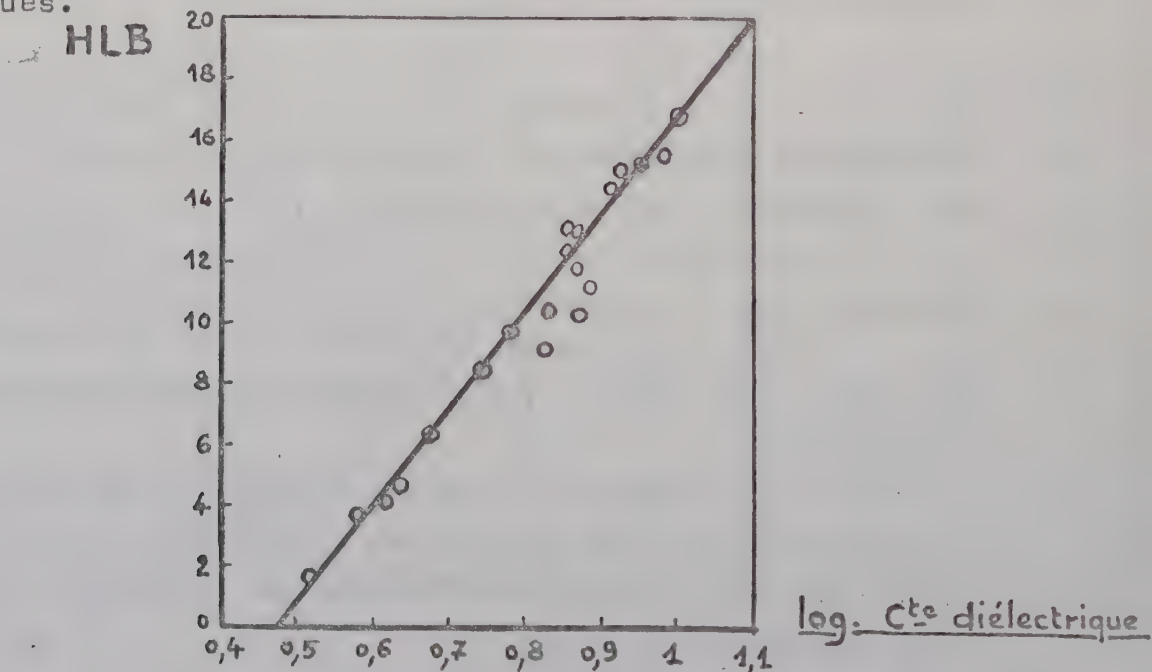


Figure n° 25 : Relation entre le HLB et le log. de la constante diélectrique de quelques surfactifs.

Dans le cas des mélanges de surfactifs, les auteurs observent une déviation positive, par rapport à la linéarité (figure n° 26).

Pour les mélanges d'esters lauriques et d'esters oléiques du sorbitane polyoxyéthyléné ou non polyoxyéthyléné les déviations par rapport à la linéarité correspondent approximativement à 1,3 unité HLB.

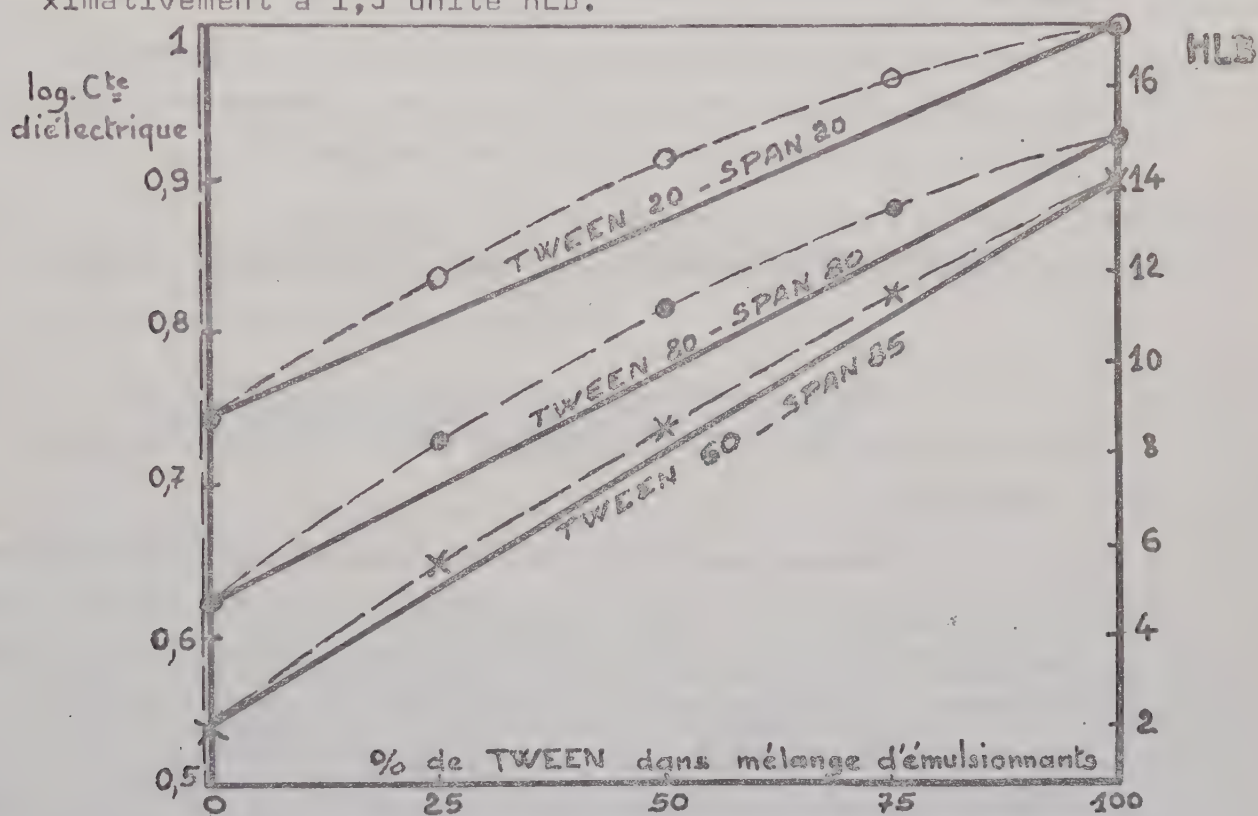


Figure n° 26 : Relation entre le logarithme de la constante diélectrique et le pourcentage en poids d'un mélange de différents surfactifs.

Cet écart d'après les auteurs, est dû à une interaction moléculaire entre les produits entrant dans le mélange. Les différents surfactifs ne se comportent pas d'une façon indépendante, et leurs HLB ne sont pas réellement additifs. En outre, les HLB déterminés à partir des log. des Cste diélectriques sont quelquefois inférieurs à ceux trouvés par GRIFFIN pour les

surfactifs contenant une grande quantité d'oxyde d'éthylène. Ceci serait dû au fait que les valeurs obtenues à partir de la mesure de la constante diélectrique représentent seulement la partie polaire de la molécule et ne tiennent pas compte des interactions du surfactif avec des ions du solvant environnant. Ceci pourrait être résolu en mesurant les valeurs des HLB eux-mêmes et les valeurs des HLB en solution.

En règle générale, les résultats obtenus par cette méthode sont plus en accord avec ceux trouvés par voie expérimentale, qu'avec ceux trouvés par le calcul.

Relation entre constante diélectrique et HLB critique des huiles.

GORMAN et HALL (114) ont comparé dans une série d'émulsions H/E le HLB critique des huiles et leur constante diélectrique.

Ces auteurs ont trouvé une relation linéaire entre le logarithme de la constante diélectrique des huiles et le HLB du mélange de surfactifs, correspondant au HLB critique ; de même, il existe une relation entre le logarithme de la constante diélectrique de l'huile et le logarithme de la constante diélectrique des surfactifs. Ainsi, plus la constante diélectrique de l'huile est élevée plus la constante diélectrique du mélange de surfactifs qui l'émulsionne doit l'être également. Lorsque plusieurs huiles sont mélangées, leurs constantes diélectriques sont additives.

12) Par migration d'un colorant

MIDDLETON (115) a proposé une méthode rapide de détermination du HLB d'un surfactif. Il s'agit d'une titration fondée sur la migration d'un colorant. Le surfactif à tester est mis

en solution dans l'eau (solution à 10 %) et la solution est ajoutée goutte à goutte dans un récipient contenant d'une part une solution aqueuse à 10 % d'un surfactif de HLB élevé et connu, et d'autre part une phase huileuse de HLB critique connu. L'indicateur utilisé est le charbon. Au moment du virage le charbon migre de la phase aqueuse vers la phase huileuse.

Avec cette méthode, l'auteur indique qu'il est possible de déterminer de la même façon le HLB critique d'une huile. Il suffit d'opérer avec deux surfactifs de HLB connus, en présence d'une huile à tester.

L'intérêt de cette méthode est limité par certaines difficultés opératoires. Le virage en particulier n'est pas toujours facile à observer.

13) Température d'inversion de phase

Il existe une relation entre la température d'inversion de phase d'une émulsion et le HLB des surfactifs qu'elle contient.

Différents auteurs (116) ont utilisé cette corrélation pour déterminer la valeur HLB d'un surfactif. Suivant les conditions opératoires, il est possible de provoquer l'inversion soit d'une émulsion H/E en une émulsion E/H, soit d'une émulsion E/H en une émulsion H/E par élévation de température. Ceci tient au fait que le HLB d'un surfactif est fonction de la température car l'interaction entre la partie hydrophile et l'eau, ou entre la partie lipophile et l'huile, varie avec ce facteur. En règle générale l'hydrophilie est plus forte à basse température et la lipophilie plus forte à température élevée.

SHINODA et coll. ont adopté la température d'inversion de phase (ou T.I.P) pour apprécier le HLB des surfactifs non-ioniques. Pour ces auteurs, la T.I.P d'une émulsion est la température à laquelle les propriétés hydrophiles et lipophiles d'un surfactif sont parfaitement équilibrées. Ils ont déterminé,

grâce à des mesures de viscosité et de conductimétrie la T.I.P. d'émulsions préparées avec un certain nombre de surfactifs non-ioniques et ils ont pu montrer que cette valeur est liée au HLB du surfactif.

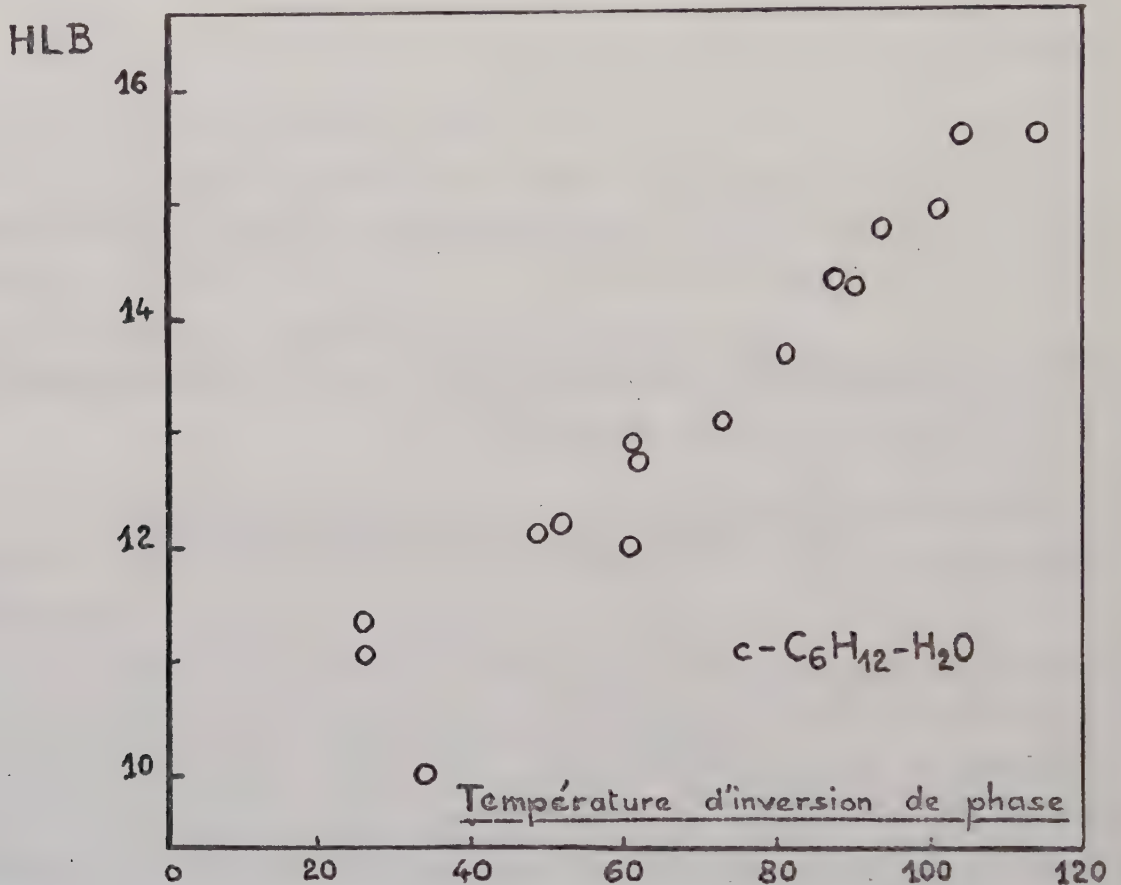


Figure n° 27 : Corrélation entre le HLB de surfactifs non-ioniques et la température d'inversion de phase d'émulsions de cyclohexane et d'eau stabilisées avec différents surfactifs.

Il est à noter, que, selon les mêmes auteurs, la T.I.P. permet, en outre, de connaître le HLB critique des huiles. Les résultats obtenus selon cette méthode et celle de GRIFFIN sont comparées dans le tableau n° 14.

HUILES	HLB $\bar{C}$ GRIFFIN	HLB $\bar{C}$ T.I.P.
Huile minérale	10	10
Kérosène	14	12
Cyclohexane	15	13
Tétrachlorure de carbone	16	13
Xylène	14	14,5
Toluène	15	15,5
Benzène	15	16,5

Tableau n° 14

HLB critique de différentes phases huileuses, selon la méthode de GRIFFIN et celle de la température d'inversion de phase.

BLONCHARD (117) s'est également intéressé à la température d'inversion de phase des émulsions, et comme SHINODA il a tenté de relier la T.I.P. au HLB des surfactifs utilisés. Grâce à des conditions opératoires très précises, l'auteur a pu montrer que la température à laquelle se produit l'inversion d'une émulsion E/H est inversement proportionnelle au HLB du mélange de surfactifs. Plus les valeurs HLB sont élevées plus la température d'inversion est faible et réciproquement.

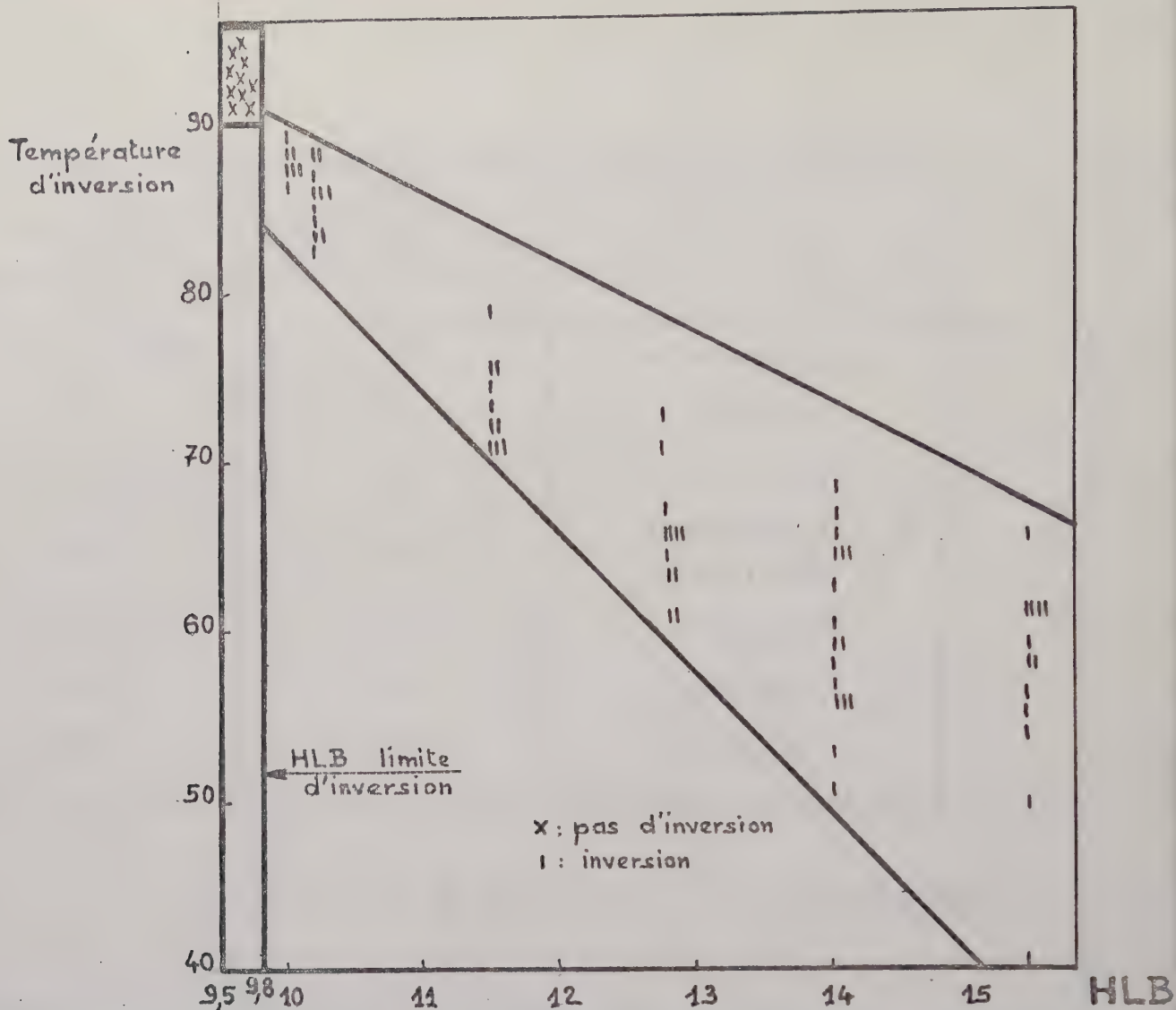


Figure n° 28 : Relation entre la température d'inversion et le HLB de quelques surfactifs.

La méthode présente malheureusement quelques inconvénients qui ont été bien mis en évidence par BLONCHARD.

L'appréciation de la T.I.P. est difficile dans tous les cas où le surfactif utilisé a un HLB élevé. L'inversion s'étend alors sur une large zone de température. De plus, même en élevant la température jusqu'à 90°C il ne se produit pas d'inversion si le HLB du surfactif est inférieur à une certaine valeur et ce HLB limite inférieur varie avec la nature des surfactifs. Dans ces conditions, il est difficile d'utiliser la T.I.P.

pour la mesure du HLB des surfactifs. En revanche, comme le montre BLONCHARD, elle peut être employée pour déterminer la composition d'un mélange de deux surfactifs de HLB connus.

14) Analyse multirégressionnelle

Une étude de 32 surfactifs constitués de groupements oxyde d'éthylène hydrophiles et de groupements oxyde de propylène lipophiles a permis de faire une analyse multirégressionnelle du HLB et de déterminer son équation (118). Il est possible de trouver grâce à une courbe de régression le poids moléculaire du groupement lipophile et le pourcentage du groupement hydrophile dans la molécule d'une part, et l'interaction entre ces deux variables et le nombre HLB d'autre part.

L'équation initiale dans laquelle les constantes et les coefficients sont déterminés est fournie par un ordinateur en fonction de toutes les variables aléatoires.

$$Y = b_e + b_1 X_1 + b_{11} X_1^2 + b_2 X_2 + b_{22} X_2^2 + b_{12} X_1 X_2$$

$$Y = \text{HLB}$$

X_1 = Poids moléculaire du groupe lipophile.

X_2 = Pourcentage du groupement oxyde d'éthylène dans la molécule.

b_e = Constante.

$b_1 - b_{11} - b_2 - b_{22} - b_{12}$ = Coefficients significatifs statistiquement.

L'équation est réduite à :

$$Y = 3,01 - 0,00231 x_1 + 1,94 \times 10^{-7} X_1^2 + 0,371 X_2$$

X_1 et X_2 qui correspondent respectivement à la partie lipophile et à la partie hydrophile sont remplacés par leur valeur dans l'équation et donnent la valeur HLB. Les HLB obtenus pour différentes valeurs de X_1 et de X_2 sont semblables à ceux obtenus par GRIFFIN, la moyenne des différences est de l'ordre de 0,45.

Selon cet auteur, le HLB, pour ces surfactifs, est relié directement au poids moléculaire de la partie lipophile et au pourcentage du groupement hydrophile de la molécule totale. Cette relation aurait pour conséquence de pouvoir déterminer la structure moléculaire du surfactif, c'est-à-dire le poids moléculaire du groupement lipophile et le pourcentage de la partie hydrophile lorsque le HLB est connu et l'une des autres variables du surfactif à tester.

Détermination du HLB de quelques émulsionnants naturels

Lors de leur étude sur la modification de la mesure du HLB par le test de l'émulsification selon GRIFFIN, CHUN et JOSLIN (107) ont déterminé des valeurs HLB pour quelques émulsionnants naturels en les comparant à des surfactifs non-ioniques.

GUESS (119), avec un mode opératoire presque identique à celui des précédents auteurs a trouvé pour la gomme adragante une valeur HLB a peu près semblable. Cet auteur a pensé qu'il était intéressant de préciser la valeur HLB d'un tel produit afin de savoir si la gomme adragante a un HLB dans le vrai sens du terme ou si son HLB est une valeur apparente dépendant par exemple de la viscosité. A cette fin, dans une étude ultérieure, (120) GUESS a étudié l'influence de la nature du surfactif associé à la gomme adragante, de l'agitation et de l'origine des lots sur la valeur HLB de la gomme adragante. Aucun de ces facteurs, selon l'auteur, n'a d'influence sur la valeur trouvée.

De leur côté, MITHAL et KASID (121) ont déterminé à l'aide du test de l'émulsification, en présence d'une huile minérale connue et d'un surfactif non-ionique à prédominance hydrophile les valeurs HLB de quelques fractions de *Plantago Ovata*. Plusieurs essais ont permis de retrouver les mêmes valeurs.

La détermination de la valeur HLB de produits naturels reste évidemment une exception. Elle ne peut se justifier que pour situer approximativement l'affinité de ces corps pour l'eau et pour prévoir leur efficacité éventuelle dans une émulsion.

— . —

3^{ème} partie

ETUDE DU HLB CRITIQUE

Chapitre : I

· D E T E R M I N A T I O N

D U H L B C R I T I Q U E

D ' U N E H U I L E , D E V A S E L I N E

Chargée, dans le Laboratoire de Pharmacie Galénique, d'étudier plus particulièrement la formulation des émulsions, j'avais été surprise lors de mes premières lectures concernant ce sujet par l'empirisme des méthodes décrites dans la plupart des publications. Le choix des excipients et surtout celui des émulsionnants paraissait uniquement fondé sur le tâtonnement et n'avait aucune base rationnelle.

Face à cet empirisme, les premiers résultats présentés sur le HLB et le HLB critique notamment par GRIFFIN et en France par MARILIER apparaissaient comme extrêmement satisfaisants.

Selon GRIFFIN, la connaissance du HLB était une aide précieuse dans le choix des émulsionnants. Il suffisait de prendre un émulsionnant de HLB compris entre 3 et 6 pour obtenir une émulsion E/H ou entre 8 et 18 pour préparer une émulsion H/E. En outre, dans le domaine des émulsions H/E l'obtention d'une émulsion stable semblait assurée par l'utilisation d'un émulsionnant ou d'un mélange d'émulsionnants de HLB égal au HLB critique de l'huile utilisée.

Toutes ces conclusions apparaissaient d'autant plus intéressantes

- que le HLB des émulsionnants et le HLB critique des huiles semblaient simples à déterminer,
- que les deux valeurs étaient présentées comme additives,
- que le HLB critique des huiles paraissait n'être influencé par aucun des facteurs suivants : nature et concentration des émulsionnants, mode de fabrication des émulsions.

Ayant eu à m'intéresser à la formulation il m'apparut très vite cependant que les conclusions précédentes n'étaient pas toujours vérifiées. Mes premiers essais montrèrent tout de

suite, en particulier, que la détermination des HLB critiques des huiles n'était pas toujours aussi simple que le laissait prévoir GRIFFIN et que pour observer des phénomènes très nets, il fallait se placer dans des conditions opératoires bien définies et choisir des critères d'appréciation très précis. Ils me laissèrent en outre entrevoir que l'additivité des HLB et des HLB critiques n'était pas toujours respectée et qu'enfin la valeur du HLB critique pouvait éventuellement varier avec différents facteurs.

Ces remarques méritant d'être approfondies il me parut intéressant de consacrer l'essentiel de mes recherches à l'étude du HLB critique et c'est ainsi que j'ai été amenée à étudier plus particulièrement l'influence qu'ont sur cette valeur les principaux facteurs intervenant dans la formulation et la préparation des émulsions.

Un tel travail ne pouvait être réalisé qu'en plusieurs étapes :

Il fallait choisir une huile, mettre au point un protocole expérimental précis et avec ce protocole de référence déterminer le HLB critique de la phase huileuse.

Il fallait ensuite étudier séparément et systématiquement l'influence des différents facteurs sur la valeur trouvée.

TRAVAUX ANTERIEURS

Avant d'aborder l'étude entreprise sur le HLB critique d'une phase huileuse, il faut noter que relativement peu de recherches ont été réalisées sur la détermination de cette valeur depuis GRIFFIN en 1949 (81).

Comme il a été dit dans la deuxième partie de ce travail, les quelques études faites, l'ont été à propos de la détermination du HLB des émulsionnants.

Parmi celles-ci, il faut citer notamment celles de CHUN et JOSLIN (107) ainsi que celles de ROBBERS et BATHIA (108) qui ont permis d'améliorer la détermination expérimentale du HLB critique. Il convient également de rappeler les travaux de GORMAN et HALL (114) qui ont cherché à relier le HLB critique de différentes phases huileuses à leur constante diélectrique.

Aucun de ces auteurs n'a étudié les propriétés particulières de l'émulsion au HLB critique et n'a cherché à mettre au point des tests permettant de déterminer cette valeur avec précision. Comme GRIFFIN, ils ne se sont intéressés qu'à sa stabilité envers le crémage.

Parmi les auteurs ayant apporté quelques précisions sur les propriétés inhérentes au HLB critique, il faut citer surtout MARILIER, DHBA et RIMLINGER.

- MARILIER (122) est le premier auteur ayant travaillé, en France, sur le HLB critique. Il a, selon les données de GRIFFIN, déterminé le HLB critique de plusieurs phases huileuses en présence de divers émulsionnants. Ses principaux résultats sont décrits ultérieurement dans le chapitre concernant ce sujet. Il faut toutefois noter dès maintenant que MARILIER a montré l'intérêt présenté par l'étude de la stabilité à la centrifugation dans la détermination du HLB critique.

- C'est OHBA qui après GRIFFIN a réalisé le plus de recherches sur le HLB critique.

Lors de différents travaux sur les émulsions (109) (110) (123) (124) cet auteur a été amené à déterminer le HLB critique d'une huile de vaseline. La détermination est faite en présence d'un grand nombre d'émulsifiants non-ioniques utilisés à la concentration de 4 % pour 40 % de phase huileuse. Les émulsions sont préparées selon la méthode de l'inversion à 90°C. Le test permettant à l'auteur de situer l'émulsion au HLB critique, consiste comme GRIFFIN à apprécier l'émulsion la plus stable au crémage. OHBA trouve une valeur particulière pour la phase huileuse étudiée. Cette valeur présente quelques variations à l'intérieur de limites relativement étroites selon la nature des émulsifiants utilisés. Ultérieurement, OHBA montre qu'au niveau du HLB critique les particules sont finement dispersées et surtout que la viscosité passe par un minimum situé entre deux maxima.

- RIMLINGER (22) enfin a déterminé le HLB critique d'une huile de vaseline en présence d'alcools gras polyoxyéthylénés utilisés à la concentration de 5 % pour 20 % de phase huileuse. Il a lui aussi, trouvé une valeur précise pour laquelle l'émulsion jouit de propriétés particulières. Il montre notamment qu'à ce point la taille des particules est minimale.

Très récemment, PETROSSI (125) et AOKI (126) ont réalisé quelques recherches sur le HLB critique. Ces travaux, postérieurs aux nôtres (127), seront à nouveau évoqués ultérieurement.

Il est toutefois intéressant de noter ici que PETROSSI utilise les mêmes critères de détermination que ceux mis au point au cours de ce travail, et que AOKI utilise la température d'inversion de phase et la valeur de la viscosité au moment de cette inversion.

TRAVAUX PERSONNELS

I - RECHERCHES PRELIMINAIRES POUR L'ETABLISSEMENT DU

PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Le but fixé posait un grand nombre de problèmes portant sur la formulation, notamment sur le choix de la phase huileuse, et des émulsionnants, sur leur concentration, sur le mode de fabrication des émulsions et sur le choix des tests à utiliser pour déterminer le HLB critique.

1 - FORMULATION

1.1) Choix de la phase huileuse

Les auteurs qui se sont intéressés au HLB critique ont réalisé leurs recherches à l'aide de phases huileuses très diverses : MARILIER (122) a utilisé différentes huiles minérales et végétales, DHBA (109) a effectué ses essais sur une huile minérale, SUNKES et coll. (128) ont étudié le HLB critique de l'huile d'amande douce.

RIMLINGER (22) dans toutes ses expériences a utilisé une huile de vaseline, de même que AOKI (126). LIN (129) enfin a travaillé avec différents hydrocarbures.

Souhaitant choisir un produit d'utilisation courante en pharmacie mes premières recherches ont été faites avec la vaseline ⁽¹⁾. A cet effet, de nombreuses émulsions ont été préparées à divers HLB avec des émulsionnants de différents types, notamment des esters de sorbitanne et des esters de sorbitanne polyhydroxyéthylés. Il est rapidement apparu que la structure particulière de la vaseline complique très sérieusement l'appréciation des résultats. La vaseline en effet se compose selon

(1) Les résultats obtenus sont décrits dans le chapitre consacré à l'étude de diverses phases huileuses.

MUNZEL (130) d'une partie liquide et d'une partie solide.

- La partie liquide est constituée d'environ trente à cinquante hydrocarbures.

- La partie solide est constituée de plusieurs fractions de paraffines qui peuvent être :

- une fraction microcristalline constituée surtout d'isoparaffines,

- une fraction paraffinique cyclique,

- une fraction cristalline de n paraffines.

Selon les proportions des différentes fractions de paraffines solides, iso, cyclique ou normale présentes dans la phase de paraffine liquide, la vaseline possède des propriétés rhéologiques différentes et plus ou moins complexes.

Des essais ont été faits également avec diverses huiles végétales ⁽¹⁾, mais les résultats obtenus ont rapidement montré que ces huiles non plus ne pouvaient être utilisées. Leur HLB critique est difficile, voire impossible à déterminer et dans ces conditions elles ne peuvent être employées pour l'étude de la détermination puis de la variabilité de cette valeur.

Seules parmi les produits utilisés à ce stade, deux huiles ont donné satisfaction : l'huile de vaseline et le perhydroqualène. Comme RIMLINGER, j'ai choisi l'huile de vaseline, et plus précisément une huile de vaseline épaisse conforme à la Pharmacopée Française.

1.2) Choix des émulsionnants de référence :

Comme dans le cas de l'huile, il est apparu souhaitable d'employer des surfactifs couramment utilisés en pharmacie. C'est pourquoi les principaux essais réalisés à ce stade ont été faits avec les couples de surfactifs suivants :

Span 20 - Tween 20 ⁽²⁾

Span 40 - Tween 40

Span 60 - Tween 60

Span 80 - Tween 80

(1) Les résultats obtenus sont décrits dans le chapitre VI.

(2) La structure de ces produits commerciaux est indiquée dans le chapitre IV.

Ces surfactifs à liaison ester présentent une toxicité moindre que ceux à liaison éther (131). Cependant ce sont ces derniers qui ont été choisis pour la plupart des expériences. Ainsi que RIMLINGER, j'ai employé les BRIJ 52 et BRIJ 56. Ces surfactifs aliphatiques et linéaires ont l'avantage par rapport aux précédents d'être dépourvus de noyau et de fonction ester qui introduisent une certaine dissymétrie dans leurs molécules, rendant leur mode d'action plus complexe.

1.3) Choix de la concentration en phase huileuse :

Divers essais préliminaires ont montré que la concentration la plus favorable au but recherché se situe entre 15 et 30 %. J'ai finalement choisi une proportion de 20 %.

1.4) Choix de la concentration en émulsionnants :

Aux faibles concentrations (inférieures à 4 %) (voir influence de la concentration en émulsionnants), aucune émulsion n'est stable (pour 20 % de phase huileuse). Aux concentrations trop élevées (supérieures à 6 %) les produits obtenus sortent du domaine des émulsions. Parmi les concentrations restant possibles, j'ai choisi l'une des plus classiquement employées c'est-à-dire 5 %.

1.5) Addition d'antiseptiques :

Au début de ces expériences il avait été envisagé d'ajouter un antiseptique. Les plus fréquemment utilisés, les esters de l'acide parahydroxybenzoïque étant incompatibles avec certains surfactifs non ioniques, il a finalement été décidé pour éviter toute interférence, de ne pas ajouter de conservateur.

2 - PREPARATION DES EMULSIONS

Après un grand nombre d'essais préliminaires portant notamment sur le choix de l'appareillage, le mode d'introduction des phases, la température de fabrication et le mode de refroidissement, il a finalement été décidé pour le mode opératoire de référence :

- d'utiliser un appareil de fabrication aussi simple que possible : celui choisi est un agitateur muni d'une turbine type centripète de 5,5 cm de diamètre.
- de mettre les deux surfactifs dans l'huile et d'incorporer progressivement l'eau à la phase huileuse.
- de porter les phases aqueuse et huileuse à $70^{\circ}\text{C} \pm 1$.
- d'effectuer le refroidissement dans des conditions extrêmement rigoureuses de sorte que la température finale de l'émulsion soit à $25^{\circ}\text{C} \pm 1$ après une durée d'agitation de 30 minutes exactement.

3 - CONTROLE DES EMULSIONS

Comme il a été dit dans les généralités les émulsions sont caractérisées par un certain nombre de propriétés plus ou moins liées les unes aux autres. Les plus importantes sont leur stabilité, leur viscosité et la taille de leurs particules. En outre les émulsions peuvent être H/E ou E/H.

3.1 Stabilité

Différents tests peuvent être utilisés pour apprécier la stabilité d'une émulsion. Les plus courants sont soit des tests de vieillissement accéléré consistant à conserver les émulsions à des températures élevées ou basses (132) soit des tests de centrifugation ou d'ultracentrifugation (133)(134). De même, des mesures du taux de séparation des phases sont quelquefois effectuées ; elles peuvent être faites notamment par mesure de densité (135) ou par néphélométrie (136). Des

méthodes plus rigoureuses peuvent être aussi employées, elles consistent entre autre, soit à apprécier la cinétique de la coalescence par étude de la taille des particules en fonction du temps (137) ; soit à mesurer le zéta-potentiel (138), soit à enregistrer la variation de radioactivité de l'émulsion après addition d'isotopes (139). Ces méthodes ne sont pas d'application générale, car leur mise en oeuvre est longue, délicate et demande un appareillage coûteux.

Lors des essais préliminaires plusieurs tests simples ont été comparés. Deux ont été retenus (page 165) : la stabilité à la chaleur et la stabilité à la centrifugation. Dans la plupart des cas, ce dernier test plus facile à mettre en oeuvre pour le contrôle de nombreuses séries et donnant des résultats plus rapidement a seul été conservé. Le test à la chaleur qui permet d'apprécier la résistance du film interfacial a toutefois été utilisé pour estimer plus précisément la stabilité réelle de certaines séries d'émulsions.

3.2) Viscosité

Pour cette mesure un grand nombre d'appareils peut être utilisé, qu'il est courant de diviser en 6 types différents (27).

- les pénétromètres à cônes ou à aiguilles (type MAHLER.
- les viscosimètres à tige vibrante (type ULTRAVISCOSON.
- les viscosimètres à chute de bille (type HOEPLER...).
- les viscosimètres à écoulement (type ENGLER ...).
- les viscosimètres capillaires (type UBBELOHDE....).
- les viscosimètres rotatifs (type BROOKFIELD ou EPPRECH

Dans un premier temps, lors des essais préliminaires effectués notamment avec la vaseline, j'ai employé, d'une part le cône de MAHLER pour l'étude des émulsions très épaisses et, d'autre part un viscosimètre à écoulement du type ENGLER pour l'étude des émulsions fluides.

La substitution de l'huile de vaseline à la vaseline a permis de simplifier ce test. Les émulsions obtenues étant plus fluides même aux bas HLB il a été possible de faire appel pour la mesure de la viscosité de toutes les émulsions à un viscosimètre à mobile tournant : le viscosimètre BROOKFIELD. Ultérieurement, pour des mesures rhéologiques mieux définies, j'ai également utilisé un viscosimètre RHEOMAT 15. L'obtention de mesures plus précises avec ce dernier viscosimètre est due essentiellement - au réglage aisé des vitesses du mobile ,

- à la précision des lectures sur l'échelle graduée

- et surtout à la présence de godets de mesure de taille déterminée et appropriée à chaque mobile permettant de convertir chaque détermination en unités de viscosité grâce à des tables fournies avec le viscosimètre.

3.3) Taille des particules

Dans le domaine des émulsions les tests les plus couramment utilisés sont :

- les mesures microscopiques (140)(141) ,
- les méthodes de la sédimentation (142) ,
- les déterminations par mesure de la densité optique (143)(144) ,
- le comptage électronique des particules.

Cette dernière méthode, plus récente que les précédentes, a été employée notamment par : OTTEWILL (145), HIGUCHI (146),

WALSTRA (147) SCHRENZEL (148), SHOTTON (149), BARDET (150).

. Une des limites de son utilisation est qu'il n'est pas possible d'étudier les émulsions E/H, ni les émulsions H/E lorsque la taille des particules est inférieure à 0,5 micron, ce qui est le cas d'un grand nombre de préparations obtenues dans ce travail notamment celles situées à la valeur du HLB critique.

C'est l'examen microscopique qui a été choisi pour cette étude. Pour donner des résultats significatifs et reproductibles il doit être effectué dans des conditions très rigoureuses. Celles retenues (page 167) ont été précisées progressivement au cours des essais préliminaires.

3.4) Sens des émulsions

Plusieurs types de méthodes peuvent être employés, celle des colorants (151), celle par dilution et celle par mesure de la conductivité.

Dans tous les cas, l'appréciation des résultats est délicate. Pour ce travail, les trois méthodes ont été utilisées.

II - DETERMINATION PROPREMENT DITE DU HLB CRITIQUE

I - PROCEDE EXPERIMENTAL

Afin d'observer des phénomènes très nets, les travaux préliminaires avaient montré qu'il fallait :

- une formulation simple,
- un mode opératoire bien défini pour la fabrication des émulsions,
- des critères d'appréciation très précis.

Ces trois préceptes ont été retenus pour l'établissement du procédé expérimental.

1.1) Formulation

Pour limiter au départ les facteurs intervenant dans la stabilité des émulsions, et pour ensuite étudier le rôle de chacun d'eux par ordre de difficultés croissantes, le nombre de matières premières a été volontairement réduit, et de plus celles-ci ont été choisies aussi peu complexes que possible. Toutes les émulsions sont obtenues en dispersant une huile de vaseline dans de l'eau déminéralisée, en présence de deux émulsionnants, l'un à tendance hydrophile, l'autre à tendance lipophile.

1.1-1) Phase dispersée : La phase dispersée est une huile de vaseline ⁽¹⁾ épaisse dont les principales caractéristiques figurent dans le tableau n° 15.

Il était particulièrement intéressant de mieux connaître la composition de l'huile de vaseline utilisée dans ce travail. J'ai tenté pour cela de l'analyser selon la technique employée par FAWAZ (152) et MIET pour l'étude des hydrocarbures de différentes cires (153).

(1) Huile PRIMOL 342. Mayoline 238 CRA : ESSO.
6, Avenue Gambetta - 92 - COURBEVOIE.

Densité à 15°C	0,869
Couleur Saybolt	+ 30
Couleur Lovibond	2
Point d'éclair	224°C
Viscosité Engler	
à 20°C	29
à 50°C	5,4
Viscosité Saybolt	
à 100°F	350
à 210°F	54
Redwood à 100°F	300
Congélation	- 21°C
Essais du Codex Français	Conformes
Essais de l'US Pharmacopeia et National Formulary	Conformes
Acidité	0

Tableau n° 15

Caractéristiques de l'huile de vaseline utilisée.

Cette technique comprend :

- un traitement des hydrocarbures par l'urée qui permet de les séparer en deux groupes : hydrocarbures très ramifiés et autres hydrocarbures,
- un traitement par un tamis moléculaire qui permet de séparer le deuxième groupe en hydrocarbures normaux et hydrocarbures peu ramifiés,
- une analyse des différents groupes par chromatographie en phase gazeuse.

Le travail effectué a permis de montrer que l'huile de vaseline ne contient que des hydrocarbures très ramifiés (aliphatiques, alicycliques ou aromatiques). Les traitements par l'urée ou par les tamis moléculaires ne permettent ainsi aucune séparation préalable.

Dans ces conditions, j'ai procédé à une analyse directe de l'huile par chromatographie en phase gazeuse⁽¹⁾. Malgré l'utilisation d'une colonne capillaire (S E 30, longueur 60 cm, diamètre 1/16 pouce) et de la programmation de température (1°C par minute) le chromatogramme obtenu est très complexe et difficile à interpréter. Il comporte plus de 23 pics visibles.

1.1-2) Emulsionnants : Ce sont deux éthers cétyliques de polyoxyéthylène glycols de formule générale $R.O(CH_2-CH_2-O)_nH$, R = alcool cétylique en C_{16} , n = nombre de molécules d'oxyde d'éthylène.

1.1-2.1) Le BRIJ 52⁽²⁾ contient en moyenne deux molécules d'oxyde d'éthylène pour une molécule d'alcool cétylique. C'est un émulsionnant à tendance lipophile. Sa valeur HLB déterminée selon la méthode de GRIFFIN (page 96) est égale à 5,3. Ses principales caractéristiques sont présentées dans le tableau n° 16.

(1) Appareil AEROGRAF 204. 91 bis, Avenue Pierre Curie - SAINT CYR L'ECOLE

(2) ATLAS POWDER Company, représenté en France par SEPPIC, 70, Avenue des Champs Elysées - PARIS (8ème)

Aspect macroscopique	Solide cireux blanc
- Point de trouble (cloud point) ⁽¹⁾	42°C
- Température d'écoulement (pour point) ⁽¹⁾	44°C
- Indice d'acide	≤ 0,5
- Indice de saponification	≤ 2
- Indice d'hydroxyle	166 - 176
- Pourcentage d'humidité	≤ 0,8
- Solubilité dans l'eau à 20°C	insoluble
- Solubilité dans l'alcool à 20°C	soluble
- Solubilité dans une huile minérale à 20°C	soluble à basse concentration
- Solubilité dans le propylène glycol à 20°C	dispersible

Tableau n° 16

Caractéristiques du BRIJ 52.

1.1-2.2) Le BRIJ 56 ⁽²⁾ contient en moyenne 10 molécules d'oxyde d'éthylène pour une molécule d'alcool cétylique.

C'est un émulsionnant à tendance hydrophile. La valeur HLB donnée à ce produit est égale à 12,9. Ses principales caractéristiques sont présentées dans le tableau n° 17.

(1) Déterminés par la méthode A S T M D 97 - 47.

(2) ATLAS POWDER Company, représenté en France par SEPPIC.

Aspect macroscopique	Solide cireux blanc
- Point de trouble (cloud point) ⁽¹⁾	32°C
- Température d'écoulement (pour point) ⁽¹⁾	35°C
- Indice d'acide	≤ 0,5
- Indice de saponification	≤ 2
- Indice d'hydroxyle	80 - 88
- Pourcentage d'humidité	2,5 à 3
- Solubilité dans l'eau à 20°C	dispersible
- Solubilité dans l'alcool	soluble à basse concentration
- Solubilité dans l'huile	dispersible
- Solubilité dans le propylène glycol	dispersible

Tableau n° 17

Caractéristiques du BRIJ 56

1.1-3) Phase dispersante : C'est une eau déminéralisée de résistivité comprise entre 35000 et 40000 ohms déterminée au résistivimètre PHILIPS ⁽¹⁾ et de pH égal à 5, déterminé au pH mètre ZEROMATIC ⁽²⁾.

1.1-4) Formule générale des émulsions : La formule générale adoptée pour toutes les émulsions est la suivante :

-
- (1) Résistivimètre PHILIPS type PR 95.00/01 -
PHILIPS : 2, Cité Paradis - PARIS (10ème)
- (2) Phmètre ZEROMATIC type SS₃ F 960 -
BECKMANN : 71, Rue Marx Dormoy - PARIS (18ème)

Huile de vaseline	100 g	20 %
BRIJ 52	x g	} 5 %
BRIJ 56	25 - x g	
Eau déminéralisée	375 g	75 %

- Les concentrations respectives des deux surfactifs sont calculées de façon à obtenir 25 g d'un mélange ayant le HLB désiré grâce à la formule suivante :

$$HLB_m = \frac{HLB_a \cdot x}{25} + \frac{HLB_b (25 - x)}{25}$$

HLB_m = HLB du mélange de surfactifs,

HLB_a = HLB du BRIJ 52 = 5,3,

HLB_b = HLB du BRIJ 56 = 12,9.

Au total, une série de dix émulsions est préparée avec des mélanges de surfactifs de HLB 6; 7; 8; 8,5; 9; 9,5; 10; 10,5; 11 et 12. Les poids de surfactifs correspondant à ces HLB sont groupés dans le tableau n° 18.

HLB	x	25 - x	HLB	x	25 - x
6	22,697	2,303	9,5	11,184	13,816
7	19,407	5,593	10	9,539	15,461
8	16,118	8,882	10,5	7,894	17,106
8,5	14,474	10,526	11	6,250	18,750
9	12,828	12,172	12	2,960	22,040

Tableau n° 18.

Concentrations respectives des émulsionnants lipophile et hydrophile dans le mélange.

Pour cette formule, une différence d'unité HLB du mélange correspond à une différence en poids de surfactifs hydrophile ou lipophile de 3,29 g (13,16 %).

1.2) Mode de fabrication des émulsions

La phase huileuse et les émulsionnants exactement pesés (Balance METTLER type K₅), sont introduits successivement dans un récipient de verre (diamètre 9 cm - hauteur 14 cm). Le mélange est porté au bain-marie à une température de 70°C $\pm$ 1. L'eau déminéralisée, chauffée séparément à 75°C $\pm$ 1 est incorporée à ce mélange lentement au début puis plus rapidement sous agitation manuelle. A la fin de cette opération la température du mélange est de 60°C environ (1).

L'émulsion "primaire" ainsi obtenue est soumise à une agitation mécanique pendant trente minutes exactement. Le mélangeur utilisé est un agitateur à turbine (2) muni d'un fouet de type centripète à double étage de 5,5 cm de diamètre. Le fouet est introduit dans le récipient de verre de façon que la turbine soit à 2 cm environ, en dessous de la surface de l'émulsion, de plus, il est légèrement excentré pour éviter la création d'un tourbillon qui introduirait de l'air, et fausserait les résultats.

La vitesse de rotation du fouet pendant toute la durée de l'opération est de 200 tours par minute (3).

(1) Au cours du mélange il apparaît, au début de l'opération, une dissolution de l'eau dans l'huile. La quantité d'eau solubilisée avant que ne cesse la transparence du mélange varie avec le HLB du mélange de surfactifs. Il se produit en outre lors de l'addition d'eau, pour une certaine quantité de celle-ci, une brusque diminution de viscosité, qui doit correspondre à une inversion de phase.

(2) Agitateur à turbine type turbotest :

RAYNERI : 20, rue Franklin - 93 - MONTREUIL-SOUS-BOIS

(3) La vitesse est mesurée à l'aide d'un tachymètre "UNIVERSEL" portatif n° 630 type Z 7/6 à 6 échelles pour vitesses de 30 à 100.000 tours-minute.

FORGES DE VULCAIN : 3, rue Saint-Denis - 75 - PARIS (1er)

Après dix minutes d'agitation, le récipient contenant l'émulsion est introduit dans un bain d'eau froide. La température de l'émulsion est alors de 50°C environ. Cinq minutes après, le bain est refroidi par de la glace. Dans ces conditions, la température de l'émulsion après trente minutes d'agitation est de 25°C environ.

L'opération terminée, le récipient est bouché à l'aide d'un couvercle de bakélite qui se visse, le liège intermédiaire étant supprimé pour éviter le développement rapide de moisissures.

L'émulsion est conservée à la température du laboratoire.

Avec ces matières premières, et un mode opératoire toujours identique, il a été possible de définir les tests qui permettent d'évaluer le HLB critique avec précision et d'étudier les caractéristiques des émulsions obtenues aux alentours de cette valeur.

1.3) Contrôle des émulsions

Le contrôle des émulsions obtenues est toujours effectué une semaine après leur fabrication. Les effets de "mûrissement" se sont alors stabilisés. Six tests sont réalisés et il est possible de faire deux remarques préliminaires :

- Dans le cas des tests effectués sur une partie aliquote l'émulsion est toujours légèrement agitée avant le prélèvement (3 retournements successifs du récipient).

- Certains auteurs pour faciliter l'appréciation de certains tests (taille des particules, stabilité à la centrifugation) pratiquent soit une coloration, soit une dilution des émulsions. Afin d'éviter toute interférence notamment celle des colorants, les tests, dans ces expériences, ont toujours été réalisés sur les émulsions telles quelles.

1.3-1) Examen macroscopique : L'examen est pratiqué directement sur les émulsions conservées dans le récipient ayant servi à leur fabrication. Les principaux caractères notés sont les suivants :

- aspect et consistance : émulsion bleutée, émulsion blanche, émulsion de consistance épaisse...
- stabilité : présence d'un crémage ou d'une coalescence.

1.3-2) Sens de l'émulsion : le sens de l'émulsion est déterminé à l'aide des tests de dilution, de coloration et de conductivité.

- La méthode de dilution consiste à ajouter environ dix gouttes d'eau, à une goutte d'émulsion. Si après agitation rapide à l'aide d'un agitateur en verre, le mélange obtenu est homogène l'émulsion est considérée comme étant une émulsion H/E. A l'inverse si le mélange n'est homogène qu'après addition d'huile, l'émulsion est considérée comme une émulsion E/H.

- Les tests de coloration sont effectués avec du rouge Soudan III (colorant lipophile) et de l'érythrosine (colorant hydrophile). Lorsque la coloration obtenue est homogène avec l'érythrosine, et hétérogène avec le Soudan III l'émulsion est considérée comme étant huile dans eau, inversement, elle est considérée comme étant eau dans huile si l'homogénéité est obtenue avec le Soudan III.

- Les tests de conductivité sont faits à l'aide d'un conductivimètre ⁽¹⁾ très simple. Le courant n'est conduit que si l'émulsion a l'eau pour phase continue.

1.3-3) Stabilité à la centrifugation : 10 cm³ de chaque émulsion sont introduits dans des tubes de 1,5 cm de diamètre, gradués au 1/10 de cm³ et ceux-ci sont placés dans une centrifugeuse de 25 cm de diamètre ⁽²⁾. Chaque tube subit alors trois

(1) Conductivimètre type TYPOMAT, Maison SKM Elektronik, représenté en France par HENRY, 7 à 15, rue du Mont Olivet -

78 - SARTROUVILLE

(2) Centrifugeuse WIFUG, Type X₁ -

SOFRANIE : 40, rue d'Artois - 75 - PARIS (8ème)

centrifugations successives de quinze minutes chacune, la première à 1500, la deuxième à 3000 et la dernière à 4500 tours par minute.

A chaque fois est notée la présence ou non de crémage et de coalescence. Les volumes d'huile, d'émulsion et de culot aqueux éventuel sont mesurés au $1/10$ de cm^3 .

1.3-4) Stabilité à la chaleur : 50 cm^3 d'émulsion sont introduits dans des éprouvettes graduées au 1 cm^3 .

- Les éprouvettes bouchées sont maintenues à l'étuve à 50°C pendant une semaine. Au bout de ce temps, est notée la présence ou non de crémage et de coalescence.

- Les volumes de phase huileuse (provenant d'une coalescence éventuelle), d'émulsion et de phase aqueuse sont mesurés avec précision.

1.3-5) Mesure de la viscosité. Au cours de ce travail, deux types de mesure de viscosité ont été effectués : d'une part des mesures rhéologiques précises ; d'autre part des mesures qui n'avaient pour but que de comparer entre elles les viscosités d'une série d'émulsions. Pour les premières mesures il a été fait appel à un viscosimètre à mobile tournant RHEOMAT 15 ⁽¹⁾.

Pour les secondes il a été fait appel principalement à un viscosimètre BROOKFIELD ⁽²⁾. Avec cet appareil, la viscosité est déterminée à la température du laboratoire sur l'émulsion contenue dans le récipient de fabrication (diamètre 9 cm, hauteur 14 cm) après agitation du récipient (trois retournements successifs).

(1) Viscosimètre DRAGE Rhéomat 15 -
PROLABO : 12, rue Pelée - 75 - PARIS (11ème)

(2) Viscosimètre BROOKFIELD Synchroelectrique, Modèle LVT.
BROOKFIELD Engineering Labo. SToughton, Mass.
BECKMANN - 71, rue Marx Dormoy - 75 - PARIS (18ème)

Une première série de mesures est effectuée sur toutes les émulsions en utilisant une aiguille en croix pour produits thixotropes. L'aiguille, introduite au centre du récipient, est totalement immergée dans l'émulsion. La lecture sur le cadran gradué est effectuée après dix rotations de ce dernier, ce qui suffit pour obtenir une bonne stabilisation de l'index. Les mesures effectuées dans ces conditions permettent de comparer la viscosité de toutes les émulsions d'une même gamme mais ne fournissent que des résultats approximatifs.

Dans le domaine des émulsions fluides, une deuxième série de mesures est effectuée. La viscosité est alors mesurée de façon plus précise en recourant soit au même viscosimètre mais avec une vitesse et un mobile plus appropriés, soit à un viscosimètre à écoulement (viscosimètre d'ENGLER)⁽¹⁾.

1.3-6) Aspect microscopique. La taille des particules est déterminée à l'aide d'un microscope à contraste anoptal⁽²⁾. L'objectif choisi Ph A 100/1,25 160/017 et l'oculaire plan 12,5 x m donnent un grossissement égal à 1250.

Une goutte d'émulsion (ni diluée, ni colorée) de la grosseur d'une tête d'épingle est déposée entre lame et lamelle; après pression assez forte sur la lamelle l'examen est fait immédiatement. Sont notées : l'homogénéité ou l'hétérogénéité de l'émulsion, la forme des particules dispersées et la présence éventuelle de bulles d'air.

La taille des particules n'est mesurée avec précision que si l'hétérogénéité n'est pas trop importante. Dans ce cas, la mesure est effectuée à l'aide d'une échelle micrométrique graduée de 0 à 50 μ . La taille de 100 particules est déterminée et le diamètre, $\bar{d}_m$, moyen est calculé. Lorsqu'aucune particule n'est visible l'émulsion est considérée comme présentant le vide optique. Des micro photographies sont prises pour chaque émulsion.

(1) Viscosimètre type ENGLER, modèle PROLABO -
PROLABO : 12, rue Pelée - 75 - PARIS (11ème)

(2) Microscope REICHERT, type ZETOPAN -
ISI : 77, Avenue Parmentier - 75 - PARIS (11ème)

2 - EXPOSÉ DES RESULTATS

2.1) Aspect macroscopique.

L'examen macroscopique de la gamme obtenue avec le système choisi (huile de vaseline - BRIJ 52 et 56) permet de distinguer immédiatement trois groupes d'émulsions.

Premier groupe : HLB 6 - 7 - 8 : Les produits obtenus sont des émulsions de forte viscosité (crème) très blanches, lisses, homogènes, ne présentant au bout d'une semaine aucune séparation de phase ⁽¹⁾. Apparemment elles ne diffèrent que par leur consistance, laquelle diminue tandis que le HLB du mélange de surfactifs augmente.

Deuxième groupe : HLB 8,5 - 9 - 9,5 - 10 : Les produits obtenus sont des émulsions très fluides. Parmi ces émulsions deux seulement présentent un reflet bleuté (HLB 8,5 et 9) et sont parfaitement stables. Les deux autres émulsions (HLB 9,5 et 10) sont blanches et présentent un très léger crémage.

Troisième groupe : HLB 10,5 - 11 - 12 : Les produits obtenus sont des émulsions fluides et nettement instables. L'instabilité se manifeste par la séparation d'une partie de la phase aqueuse de l'émulsion. Cette séparation est d'autant plus importante et d'autant plus précoce que le HLB du mélange des surfactifs est élevé.

- Le pH de toutes les émulsions est de $6 \pm 0,5$.

(1) Dans le cas où les surfactifs utilisés sont des surfactifs liquides (par exemple les BRIJ 92 et 96 : voir "Etude de l'influence de la concentration des émulsionnants" il apparaît aux mêmes HLB au lieu d'émulsions de forte viscosité des émulsions fluides et instables, présentant une coalescence importante.

2.2) Sens des émulsions

Dans le cas des émulsions fluides (2^{ème} et 3^{ème} groupes) le sens a pu être déterminé par les trois méthodes décrites (colorants - dilution - conductivité).

Dans le cas des émulsions de viscosité élevée en revanche (1^{er} groupe) les résultats des deux premières méthodes sont difficiles à apprécier et seule la conductivité a été déterminée.

Dans ces conditions, il est apparu que toutes les émulsions obtenues, quel que soit le HLB, sont des émulsions du type H/E. Toutefois la conductivité électrique n'est pas toujours très nette dans les émulsions situées aux bas HLB (6 - 7 - 8) et il serait possible de penser que dans cette zone les produits obtenus soient des émulsions mixtes (154). Cependant, cette thèse n'est pas confirmée par l'examen des microphotographies.

2.3) Stabilité à la centrifugation

Les résultats sont reproduits sur la figure n° 29. La stabilité est exprimée de la façon suivante : la valeur 10 est attribuée aux émulsions stables à la centrifugation et la valeur (10-n) à celles présentant un culot égal à $n \text{ cm}^3$.

Les émulsions du premier groupe sont toutes stables et cette stabilité est due principalement à leur viscosité.

Les émulsions du deuxième groupe présentent une différence de stabilité. Toutes sont stables à 1500 tours par minute, mais seule l'émulsion au HLB 8,5 résiste à une centrifugation de 4500 tours par minute.

Les émulsions du troisième groupe déjà instables à la fabrication le sont évidemment aussi à la centrifugation.

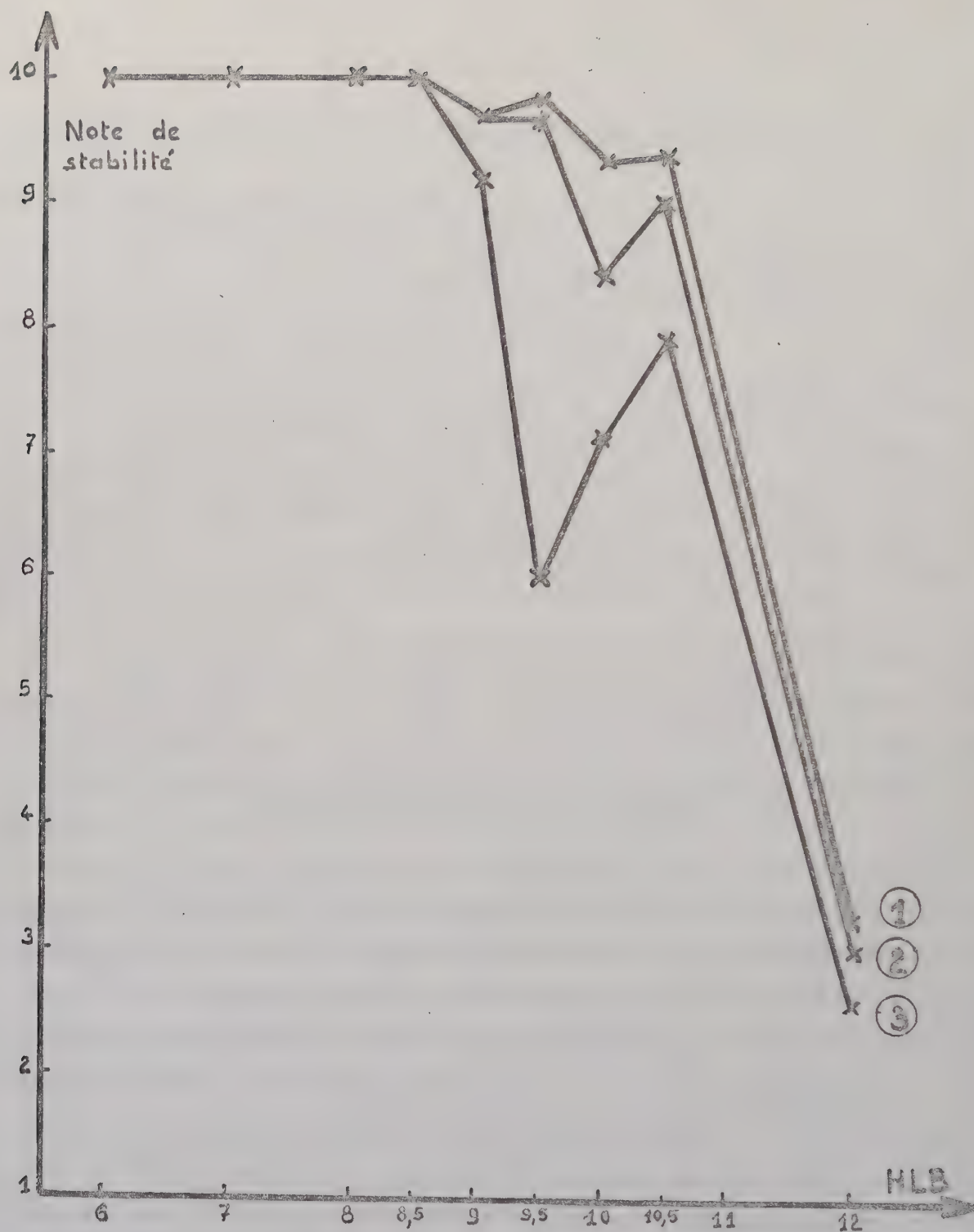


Figure n° 29 : Stabilité à la centrifugation des émulsions en fonction du HLB du mélange d'émulsifiants (1) 1500, (2) 3000, (3) 4500 t/min. Etude de la détermination du HLB critique de l'huile de vaseline épaisse.

2.4) Stabilité à la chaleur

Les résultats sont représentés dans la figure n° 30. Seules sont restées stables les deux émulsions aux HLB 8,5 et 9.

Les émulsions aux HLB inférieurs à 8,5, stables à la centrifugation, présentent toutes au contraire après un séjour à l'étuve, une coalescence plus ou moins importante. A l'opposé les émulsions de HLB supérieurs à 9 présentent un crémage d'autant plus grand que le HLB est élevé ⁽¹⁾.

2.5) Mesure de la viscosité

Les résultats obtenus au viscosimètre à mobile tournant avec une aiguille en croix TC et une vitesse de 30 tours par minute sont reproduits sur la figure n° 31 sur laquelle la "viscosité" est exprimée uniquement à l'aide du chiffre lu sur le cadran de l'appareil. Cette détermination, faite essentiellement, comme cela a été dit précédemment pour comparer toutes les émulsions d'une même série, permet surtout de mettre en évidence la chute importante de viscosité entre les HLB 8 et 8,5. Elle montre en outre, bien que les chiffres lus se situent dans les zones extrêmes du cadran, que l'émulsion de HLB 8,5 est celle qui a la plus faible viscosité parmi les émulsions fluides et stables à la fabrication. Ce dernier point est confirmé par les résultats plus précis fournis par le viscosimètre à mobile tournant avec une aiguille et une vitesse appropriées (TA, 60 tours par minute).

(1) Ce résultat est en parfaite concordance avec ceux obtenus lorsque les surfactifs sont liquides (note page 168). La stabilité à la fabrication des émulsions obtenues aux HLB inférieurs au HLB critique avec les surfactifs de consistance solide n'est qu'apparente et liée uniquement à leur forte viscosité. Lors du refroidissement les surfactifs donnent naissance à un réseau solide empêchant la coalescence de la phase dispersée.

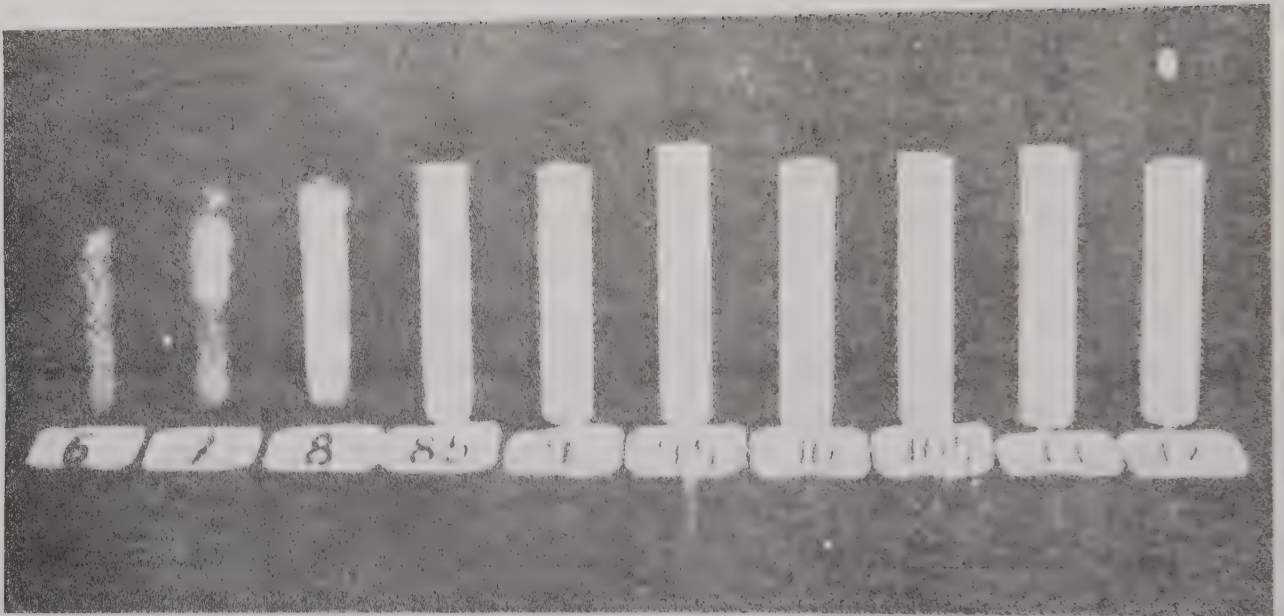


Figure n° 30 : Stabilité à la chaleur des émulsions en fonction du HLB du mélange des émulsionnants.

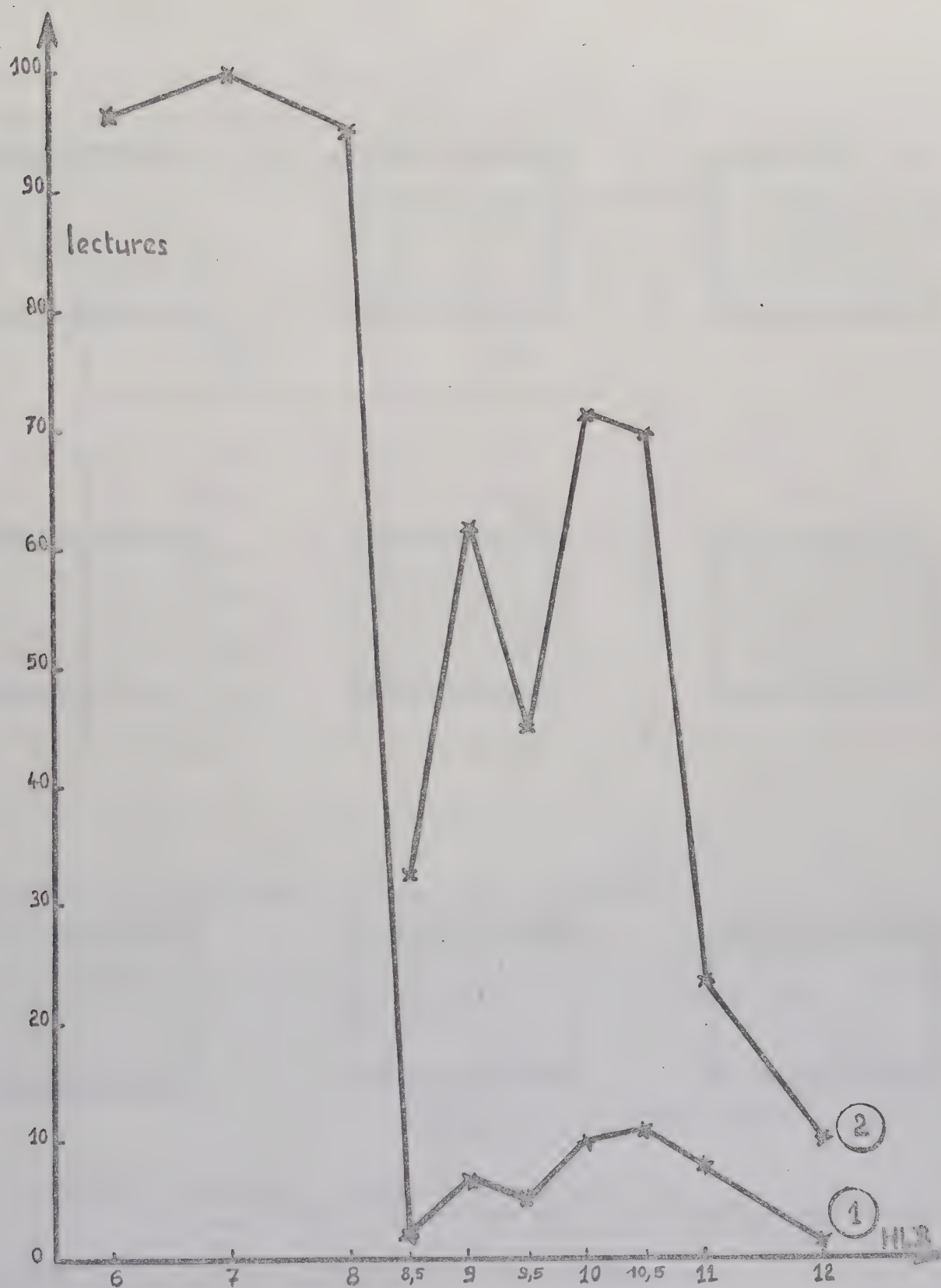


Figure n° 31 : "Viscosité" des émulsions en fonction du HLB du mélange d'émulsifiants.

Aiguille TC. Vitesse 30 à 23°C. (1) = Aiguille TA. Vitesse 60 à 23°C. (2).

Les résultats obtenus avec le viscosimètre d'ENGLER pour les émulsions fluides sont reproduits dans le tableau n° 19. La viscosité de ces émulsions est comprise entre 60 et 14° Engler avec les points minimaux aux HLB 8,5 et 9.

HLB	° ENGLER à 25°C
8	60
8,5	3,1
9	2,3
9,5	13,8
10	10,2
10,5	14

Tableau n° 19

Résultats obtenus avec le viscosimètre d'ENGLER.

Les mesures plus précises effectuées avec le viscosimètre RHEOMAT 15 seront évoquées dans un chapitre ultérieur.

2.6) Aspect microscopique

Les résultats sont représentés dans la figure n° 32 (microphotographies).

La taille des particules est minimale pour les émulsions aux HLB 8,5 et 9. L'émulsion au HLB 8,5 présente le "vide optique". Les particules dispersées ne sont pas nettement visibles mais se

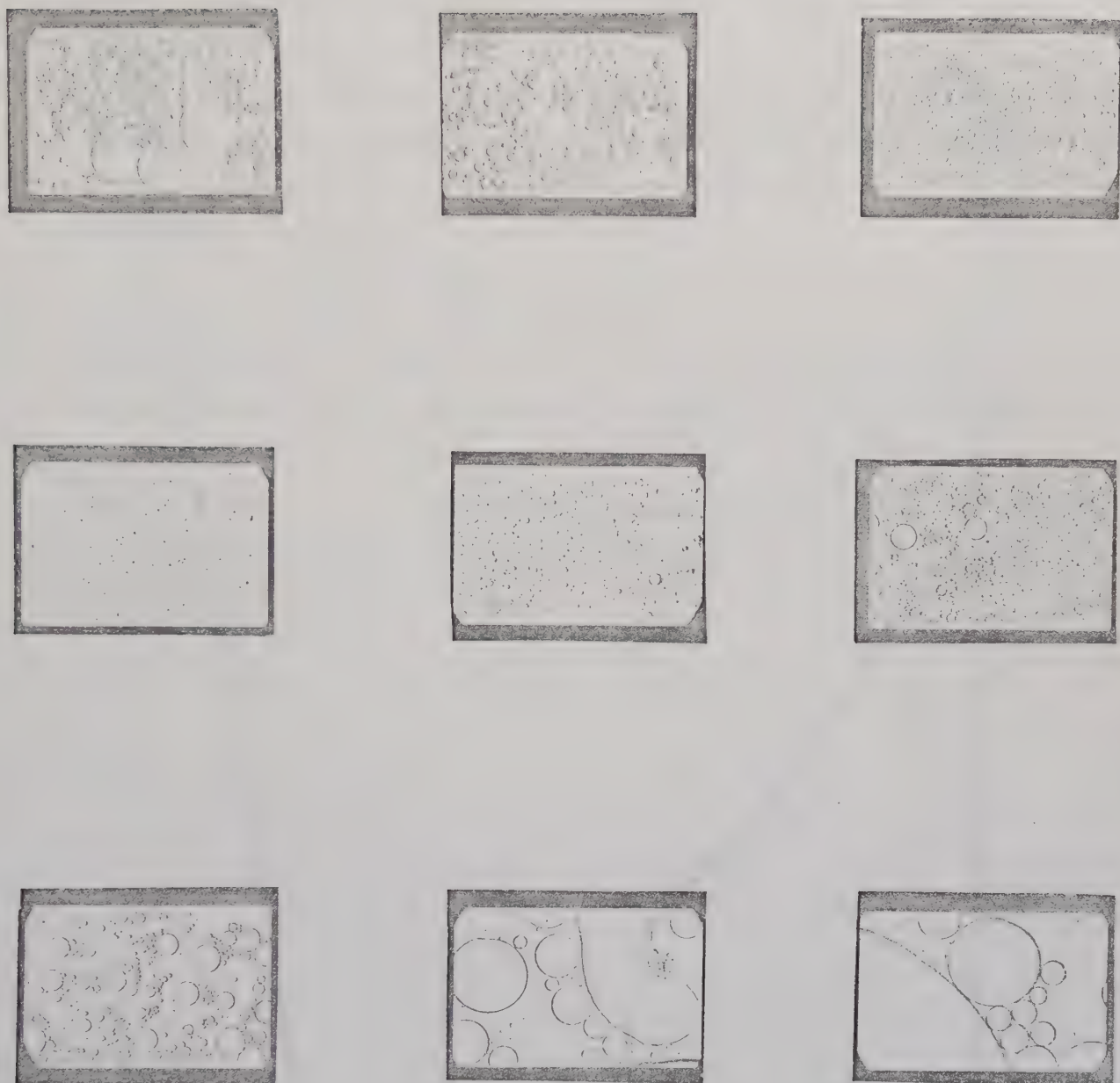


Figure n° 32 : Gamme étalon ; microphotographies des émulsions aux HLB = 6 - 7 - 8 - 8,5 - 9 - 9,5 - 10 - 10,5 - 11 et 12.

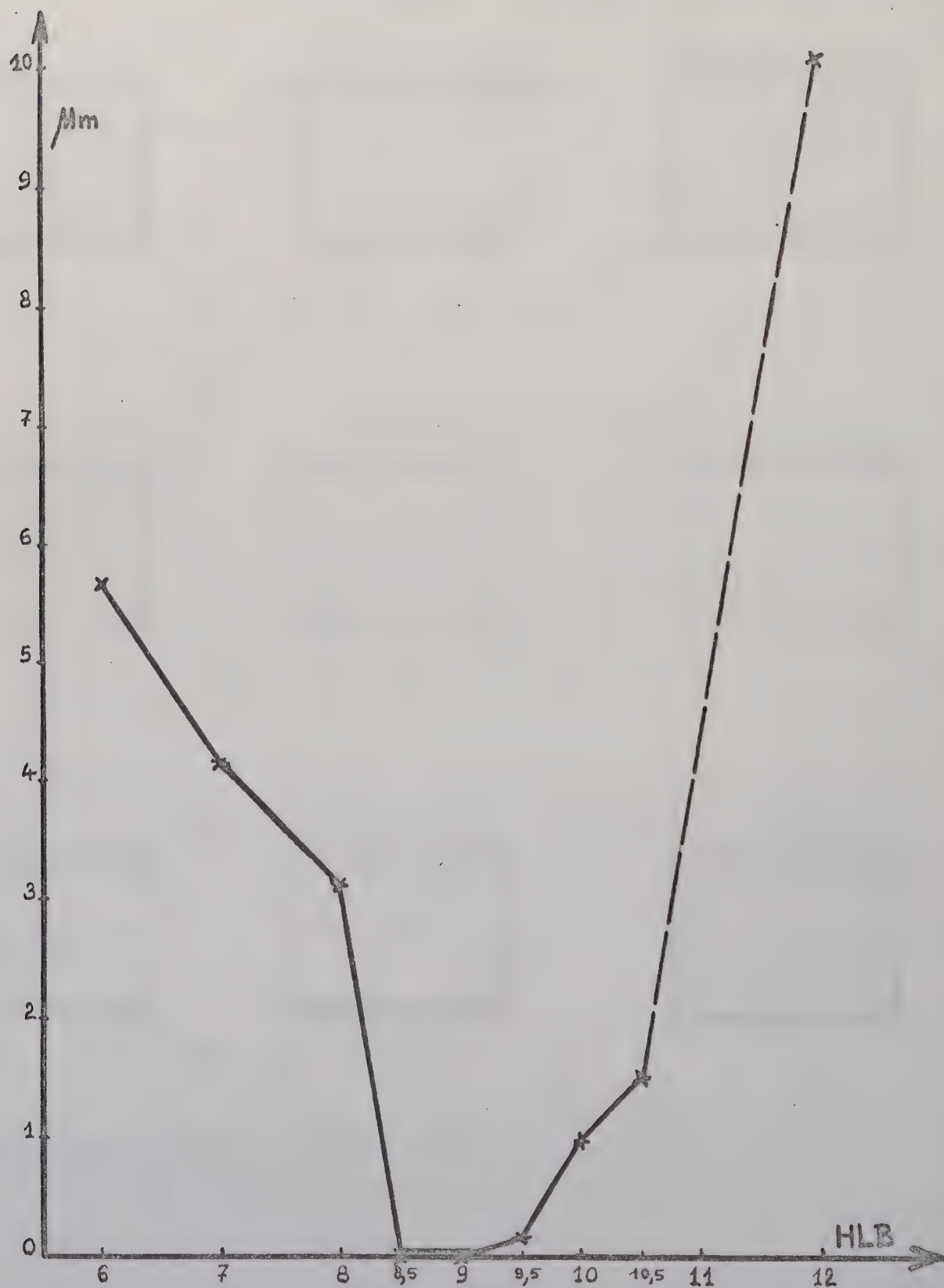


Figure n° 33 : Taille des particules des émulsions en fonction du HLB du mélange d'émulsifiants. Etude de la détermination du HLB critique d'une huile de vaseline.

manifestent par d'innombrables mouvements browniens. L'émulsion au HLB 9 présente aussi le vide optique avec cependant quelques rares particules visibles.

Dans les émulsions du premier groupe le diamètre moyen des particules diminue progressivement mais légèrement lorsque le HLB augmente. Il passe de 6 μ environ (HLB 6) à 3 μ environ (HLB 8).

Au delà de HLB 9 le diamètre moyen augmente au contraire avec le HLB. De 0,5 μ environ (HLB 9,5) il passe à 1,5 μ (HLB 10,5). Ensuite la taille des particules devient très hétérogène et il est difficile de donner un diamètre moyen (figure n° 33).

CONCLUSION

L'ensemble des résultats présente plusieurs intérêts pour la suite de cette étude.

1) - Comme l'indique la figure n° 34, il montre qu'effectivement il y a pour une huile donnée une valeur privilégiée du HLB du mélange d'émulsifiants qui peut être appelée "HLB critique" et pour laquelle les propriétés de l'émulsion passent par un maximum ou un minimum.

- maximum de stabilité,

- minimum de viscosité.

Ces propriétés caractéristiques sont liées à la taille des particules qui est minimale à ce point.

Ces deux caractéristiques ont été retrouvées par PETROSSI (125) et AOKI (126) dans leurs récents travaux.

Dans le cas particulier de l'huile de vaseline étudiée,
la valeur privilégiée du HLB correspondant au HLB critique se situe entre 8,5 et 9. Dans la suite de cette étude elle sera considérée comme étant égale à 8,5 car l'émulsion obtenue à ce niveau présente moins de particules visibles au microscope et possède un reflet bleuté plus net qu'à HLB 9.

Il est tout à fait remarquable de noter que l'émulsion obtenue au HLB critique est située entre deux zones d'émulsions instables.

Celles de HLB inférieur au HLB critique présentent le phénomène de coalescence. Ce phénomène immédiatement apparent dans le cas où les surfactifs sont liquides est masqué lorsque les surfactifs employés sont solides. Ceux-ci, lors du refroidissement, forment un réseau solide et il apparaît des émulsions apparemment stables grâce à leur viscosité très élevée.

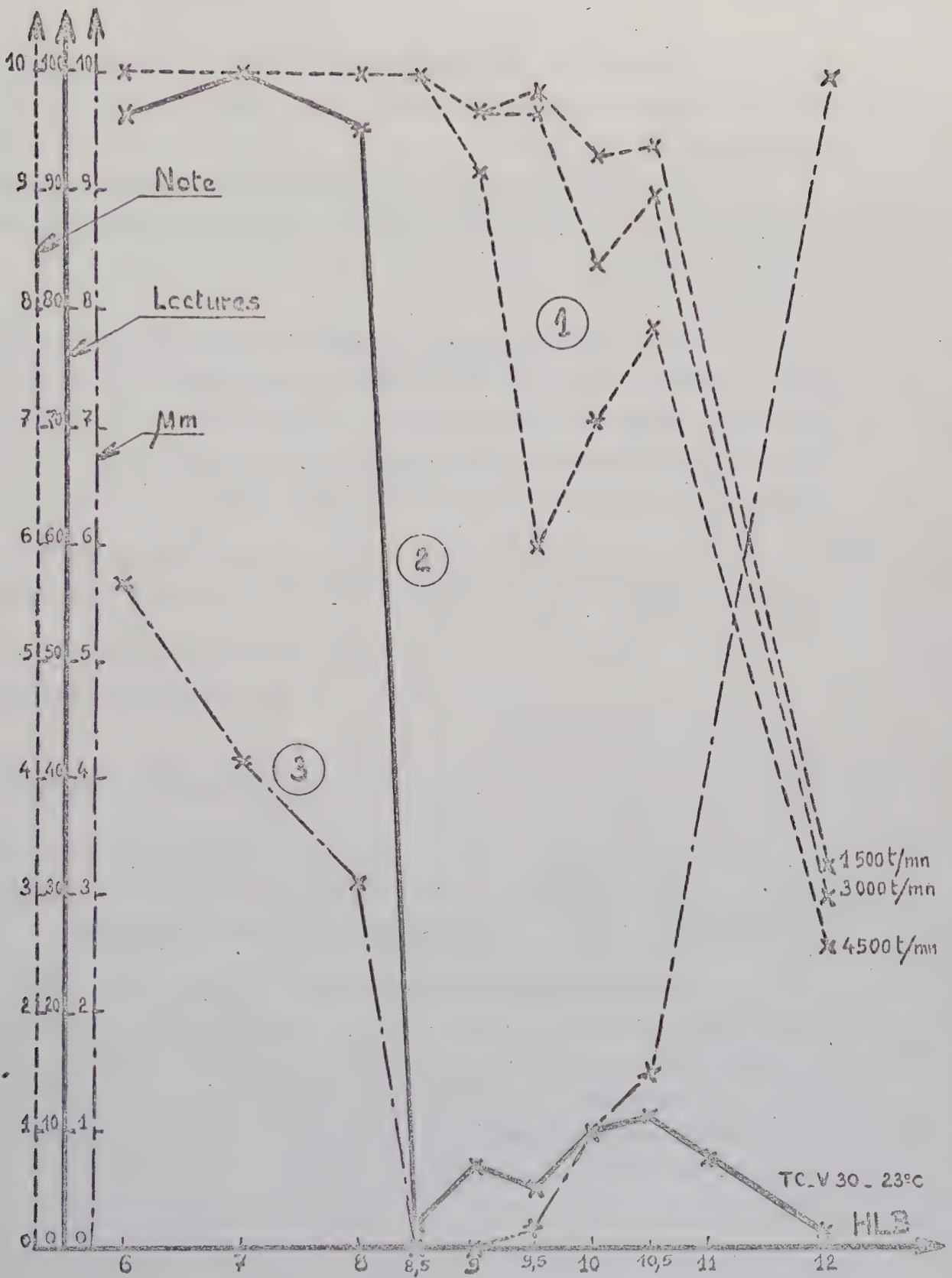


Figure n° 34 : Schéma récapitulatif.

Stabilité à la centrifugation, (1) Viscosité, (2) Taille des particules (3). Etude de la détermination du HLB critique d'une huile de vaseline.

- Celles de HLB supérieur au HLB critique présentent au contraire un crémage d'autant plus important que le HLB est plus élevé.

Une interprétation plus précise de ces résultats sera tentée ultérieurement après examen des autres résultats obtenus dans ce travail.

2) - Les résultats précédents mettent à notre disposition, pour la suite de cette étude, une huile de HLB critique déterminé dans des conditions extrêmement bien définies tant sur le plan des matières premières utilisées que sur celui de la formulation et du mode de fabrication des émulsions.

Il était absolument indispensable de parvenir à ce stade avant d'étudier l'influence sur la valeur du HLB critique :

- du mode de fabrication des émulsions,
- de la concentration en émulsionnants par rapport aux autres constituants,
- et de la nature des émulsionnants utilisés.

3) - Les résultats obtenus précisant ceux fournis par les recherches préliminaires montrent l'intérêt de chacun des tests choisis pour la détermination du HLB critique.

L'examen macroscopique permet d'apprécier grossièrement sa valeur, notamment lorsqu'une ou plusieurs émulsions présentent un reflet bleuté. Le test capital est la détermination de la taille des particules qui permet de préciser la valeur du HLB critique. La détermination de la viscosité et celle de la stabilité permettent de confirmer la valeur trouvée.

Chapitre : II

I N F L U E N C E
D U M O D E
D E F A B R I C A T I O N

Les résultats précédents ont montré que pour une phase huileuse donnée, il existait une valeur privilégiée du HLB des mélanges d'émulsifiants pour laquelle l'émulsion obtenue présentait des caractéristiques particulières. Il était intéressant de voir si cette émulsion restait identique quel que soit le mode de fabrication.

-.-

TRAVAUX ANTERIEURS

A notre connaissance, peu d'études systématiques ont été faites pour connaître l'influence du mode de fabrication des émulsions sur la valeur du HLB critique. En revanche, quelques auteurs se sont intéressés à l'influence de ce facteur sur les caractères des émulsions. Ce sont ces recherches qui sont brièvement rapportées dans ce chapitre.

- BECHER (37) pour le mode d'introduction des émulsionnants décrit quatre méthodes possibles :

- introduction des émulsionnants dans la phase aqueuse,
- introduction des émulsionnants dans la phase huileuse,
- addition alternativement et par petites fractions de la phase huileuse et de la phase aqueuse aux émulsionnants,
- préparation des émulsionnants in situ par introduction d'un acide dans l'huile et d'une base dans l'eau.

Selon BECHER la dernière méthode est l'une des meilleures.

- DE NAVARRE pense que le mode d'introduction des émulsionnants n'a que peu d'influence. Il conseille cependant d'introduire les émulsionnants dans la phase huileuse. (155) (156)

- SUNKES et SPERANDIO (128) se sont intéressés à la fois à l'influence du mode d'introduction des émulsionnants dans les deux phases liquides, et au mode d'introduction des deux phases l'une dans l'autre. Cette étude a été réalisée avec l'huile d'amande douce comme phase huileuse, et des esters de sorbitanne polyoxyéthylénés et non polyoxyéthylénés comme émulsionnants. Les émulsions sont préparées à la température ordinaire, et agitées pendant un temps très bref. Les émulsions obtenues, conservées dans des éprouvettes graduées, sont contrôlées 24 heures après leur fabrication. Le taux de crémage ou de séparation est évalué.

Ces auteurs ne notent une influence du mode d'addition des émulsionnants sur la stabilité des émulsions que lorsque la proportion d'huile est inférieure à 50 %. Dans ce cas seulement, ils obtiennent une émulsion plus stable lorsque les deux émulsionnants sont introduits chacun dans leur solvant préférentiel. Quant au mode d'introduction des phases, il n'a selon ces auteurs aucune influence, ni sur le taux de crémage, ni sur le sens de l'émulsion, tant que le volume de la phase aqueuse reste supérieur à 25 %. Pour une proportion d'eau inférieure, en revanche, ils obtiennent des émulsions plus stables en ajoutant l'huile à l'eau.

- LIN, dans une série de recherches, a très récemment étudié l'influence du mode d'introduction des émulsionnants sur toutes les caractéristiques des émulsions.

Dans un premier travail (157) l'auteur a examiné son influence sur les caractères d'émulsions obtenues à différents HLB (émulsions d'huile de vaseline avec différents surfactifs non ioniques). Selon LIN le mode d'introduction des émulsionnants a peu d'incidence sur la viscosité des émulsions. Il n'en a que sur celles préparées aux bas HLB. Pour ces dernières la viscosité est plus élevée lorsque l'émulsionnant hydrophile est introduit dans la phase aqueuse au lieu de la phase huileuse. Aux HLB élevés la viscosité n'est pas influencée. Le mode d'introduction des émulsionnants semble en revanche avoir plus d'influence sur les autres caractères.

La stabilité en particulier (mesure du taux de séparation des phases) semble plus grande, lorsque tous les émulsionnants sont incorporés dans la phase huileuse, bien que les particules dispersées soient plus petites lorsque les émulsionnants sont introduits dans la phase aqueuse. LIN, pour expliquer l'importance du mode d'introduction des émulsionnants sur la stabilité admet que celui-ci a une incidence sur le HLB des surfactifs. Il se reporte pour cela à l'équation proposée par DAVIES :

$$(HLB - 7) = 0,36 \ln \frac{C_w}{C_o}$$

C_w = concentration des surfactifs dans l'eau,

C_o = concentration des surfactifs dans l'huile.

Cette équation montré en effet que si la migration des surfactifs d'une phase à l'autre est lente, le HLB dépend de la distribution initiale des émulsionnants entre les deux phases (158)

Il est important de noter que dans toutes ses expériences LIN prépare les émulsions à 24°C et apprécie leur stabilité immédiatement après leur préparation.

Dans un troisième travail, LIN s'est intéressé plus particulièrement à l'influence du mode d'introduction des émulsionnants sur l'inversion de phase des émulsions. Confirmant des résultats entrevus lors du premier travail, les expériences effectuées ont permis à LIN de montrer que la tendance des mélanges à former des émulsions H/E est plus grande lorsque le surfactif hydrophile est placé dans la phase aqueuse (159).

Enfin, LIN (129) a étudié l'influence du mode d'introduction des émulsionnants sur la valeur même du HLB critique de quatre phases huileuses (différentes huiles de vaseline et une huile de ricin).

Les résultats observés permettent à l'auteur de noter que la valeur du HLB critique peut varier de 2,5 unités HLB selon que le mélange d'émulsionnants est introduit dans l'une ou l'autre phase. En outre, cette valeur est plus élevée lorsque les émulsionnants sont introduits dans la phase aqueuse. Ce résultat tendrait à prouver, selon LIN, que le HLB des émulsionnants est une valeur dynamique qui peut être influencée par leur localisation. Ainsi un émulsionnant introduit dans une phase aqueuse aurait une hydrophilie plus grande que lorsqu'il est introduit dans une phase huileuse.

- BOYLAN et coll. (160) ont étudié l'action de la température de fabrication et du refroidissement.

Les émulsions sont obtenues en émulsionnant l'huile de paraffine et de la cire avec de l'eau en présence de borate de sodium.

Lors de cette étude, les auteurs ont travaillé à cinq températures différentes (70°C, 80°C, 90°C, 70°C - 90°C, 90°C - 70°C). La température finale de chaque émulsion est de 30°C. Pour parvenir à cette température finale trois refroidissements différents sont utilisés (refroidissement rapide $\approx$ 15', refroidissement moyen $\approx$ 1 heure, refroidissement lent $\approx$ 2 heures). L'ensemble des résultats montre que la température de fabrication et surtout la durée de refroidissement ont une influence très importante sur toutes les caractéristiques des émulsions.

La viscosité des émulsions est d'autant plus élevée qu'elles sont préparées à basse température et qu'elles sont refroidies plus lentement. En revanche, pour une même température de fabrication la thixotropie et le seuil d'écoulement sont plus importants si le refroidissement est fait rapidement.

La stabilité est plus grande quand le refroidissement est effectué lentement. La taille des particules présente une dispersion d'autant plus faible que la température de fabrication est élevée et que le temps de refroidissement est plus long.

- STANKO, FIEDLER et SPERANDIO (161) se sont intéressés notamment à l'influence du mode d'introduction des phases, à celle de la température d'émulsification et des différentes vitesses d'agitation sur la stabilité des émulsions.

Sept expériences différentes ont été réalisées.

Les émulsions obtenues ont été contrôlées 24 heures après leur fabrication. Les principaux tests ont été des mesures de viscosité, de tension de surface, de pH, de poids spécifique, de taux et de temps de crémage et de taille de particules.

Ces auteurs ont noté une influence des différents modes opératoires, surtout au niveau du taux et du temps de crémage, la viscosité est un peu moins modifiée et la taille des particules ne semble pas l'être. Ils concluent que la meilleure méthode de préparation des émulsions H/E consiste à verser la phase aqueuse dans l'huile, les émulsionnants étant introduits chacun dans leur solvant préférentiel. L'introduction de la phase aqueuse dans l'huile doit être rapide et continue. Durant l'agitation une grande vitesse est recommandée (1200 à 1400 tours par minute) ainsi qu'une température élevée. Toutefois, selon les auteurs, l'influence du mode de fabrication est négligeable comparée à l'influence de l'émulsionnant lui-même (nature et concentration).

- RUEMELE (162), afin de vérifier les expériences de STANKO et coll, a surtout étudié l'influence sur la stabilité des émulsions H/E, du mode d'introduction des phases liquides. Son étude a été réalisée avec une huile minérale et des émulsionnants non-ioniques selon différentes formules. Pour chaque formule les phases liquides sont portées à 70°C et agitées lentement jusqu'à 50°C.

Dans la première formule l'huile est ajoutée à l'eau, tandis que dans la deuxième c'est l'inverse.

Au regard des résultats obtenus, l'auteur n'est pas aussi catégorique que STANKO et coll. (161). Selon lui la méthode doit être choisie en fonction de la concentration en émulsionnants. Ainsi, pour obtenir une émulsion H/E stable il recommande d'ajouter l'eau à l'huile si la concentration en émulsionnants est élevée. En revanche, quand la concentration en émulsionnants est faible il est préférable d'ajouter l'huile et les émulsionnants à l'eau.

RUEMELE pense en outre que le choix de la méthode d'introduction des phases doit se faire aussi en fonction de l'hydrophilie du mélange d'émulsionnants. Ainsi, selon lui, l'huile doit être ajoutée à la phase aqueuse si la concentration en émulsionnant hydrophile est supérieure à celle de l'émulsionnant lipophile et inversement si l'émulsionnant le plus abondant est le lipophile.

- MULLINS et BECKER (163) ont étudié l'action d'une homogénéisation sur la stabilité de quelques émulsions. Quatre phases huileuses différentes sont émulsionnées avec des esters de sorbitanne polyoxyéthylénés et non polyoxyéthylénés en présence de conservateur et dans certains cas de gomme arabique.

L'émulsion primaire obtenue subit deux passages dans un homogénéisateur type MANTON-GAULIN à pression réglable.

Selon les auteurs, l'aire interfaciale et la stabilité des émulsions augmentent avec la pression d'homogénéisation. En revanche, la viscosité n'est pas modifiée.

- HUTIG et STADLER (164) ont étudié l'influence de la vitesse d'agitation sur la taille des particules dispersées d'une émulsion de méthyl-1 naphthalène dans l'eau ne contenant aucun émulsionnant.

L'agitateur est équipé de deux pâles tournant en sens contraire. La vitesse angulaire de l'appareil peut varier de 530 à 2300 tours par minute.

Les auteurs effectuent leurs essais à différentes vitesses pendant un temps déterminé et contrôlent en continu la taille des particules dispersées, sous un microscope type REICHERT, équipé d'un appareil photographique.

Ces auteurs constatent qu'à chaque vitesse de l'agitateur correspond une distribution donnée de fréquences des diamètres de particules. Pour chaque vitesse, il apparaît un état d'équilibre au niveau duquel les tailles sont réparties selon une courbe de Gauss.

- SIRAGUSA, HUSA et BECKER (165) ont comparé l'efficacité de quelques émulsionnants, en utilisant différents appareillages. Leur étude est réalisée avec quatre huiles différentes (huile de ricin, huile de foie de morue, huile de lin et huile de vaseline) en présence d'émulsionnants non-ioniques ou de gommes. Les appareillages comparés sont en dehors d'un mortier, un homogénéisateur à main, un mélangeur, un moulin colloïdal et un homogénéisateur type MANTON-GAULIN.

Les résultats obtenus permettent à SIRAGUSA et coll. de constater, compte-tenu de l'influence propre des différents émulsionnants et des huiles, que les appareils qui donnent les émulsions les plus stables sont l'homogénéisateur type MANTON GAULIN, puis le mélangeur, bien qu'il y ait incorporation d'air. Entre l'homogénéisateur à main et le broyeur colloïdal, les auteurs ne constatent aucune différence.

- PECK , DEKAY et BANKER (166) ont fait une étude voisine de celle de SIRAGUSA et coll.. Les phases huileuses et les émulsionnants sont les mêmes. En revanche, les appareils comparés sont différents ; trois types d'agitateurs, deux types de moulins colloïdaux et un homogénéisateur type MANTON-GAULIN. Les meilleurs résultats (taille des particules plus faible et stabilité plus grande) sont obtenus avec l'homogénéisateur.

- FINIEL (167) a analysé surtout le "processus mécanique de division de la phase dispersée" d'une émulsion et comparé les principaux appareillages d'émulsification. Il classe les différents appareillages en trois catégories : les appareils rotatifs comprenant les agitateurs à turbine et les broyeurs colloïdaux, les homogénéisateurs à piston et valve et les appareils spéciaux, comprenant surtout les appareils à ultra-sons. FINIEL conclut à l'efficacité beaucoup plus grande des homogénéisateurs (finesse des particules plus importante) et note en outre un net échauffement provoqué par les broyeurs colloïdaux.

- SINGISER et BEAL (168) ont étudié l'influence de trois appareils à ultra-sons différents et d'un broyeur colloïdal sur différentes émulsions. Celles-ci sont réalisées avec des huiles de vaseline, d'arachide et de carthame à la concentration de 25 %. Chaque huile est émulsionnée avec 4 % d'émulsifiants différents : gomme arabique, laurylsulfate de sodium et mélange de Span et de Tween, ou de Span et de Pluronic.

Chacune des émulsions est exposée aux ultra-sons dans les différents appareils pendant 2,5 , 5 , 10 et 15 minutes. Les principaux tests de stabilité effectués (analyse de fréquence des tailles) à intervalles réguliers pendant une période de deux mois ont permis aux auteurs de noter une plus grande stabilité de toutes les émulsions obtenues avec l'appareil à ultra-sons MINISONIC ; ces émulsions présentent notamment une très importante homogénéité de tailles.

- BENSON, GRIFFIN et TRUAX (169) ont étudié systématiquement l'influence de tous les paramètres entrant dans la formulation et dans la préparation des émulsions. En ce qui concerne plus particulièrement le mode opératoire ils ont fait varier successivement : le mode d'introduction des phases (eau dans huile ou huile dans eau), la localisation des émulsifiants (dans l'huile ou dans l'eau), la température de fabrication (25°C ou

70°C) et l'agitation (agitateur ou homogénéisateur). Ces différents paramètres ont été étudiés en présence de diverses concentrations en émulsifiants (1 et 2,5 %) et de phase huileuse (10, 50 et 70 %). Ces essais ont été faits avec quatre phases huileuses différentes (huile de vaseline, huile de lin, acide oléique et un dérivé siliconé) en présence de 13 émulsifiants anioniques ou non-ioniques.

Les très nombreux résultats obtenus par ces auteurs montrent essentiellement que le mode opératoire lui-même n'a qu'une influence assez minime sur les caractéristiques d'une émulsion, comparé à l'importance de la concentration et de la nature des émulsifiants et de la phase huileuse. Il faut retenir toutefois qu'une température de fabrication plus élevée confère une meilleure stabilité aux émulsions H/E.

- SCOTT (170) a étudié l'influence sur la stabilité des émulsions d'un mode de refroidissement très particulier ("shock-cooling").

Les émulsions étudiées sont des produits de formule complexe : la phase huileuse, constituée de différents produits : huile de vaseline, lanoline, alcool cétylique, acide stéarique, est émulsionnée avec des émulsifiants non-ioniques en présence de différents adjuvants inertes (poudres, colorants, conservateurs). Les émulsions sont préparées en additionnant l'eau à la phase huileuse contenant les émulsifiants. Les émulsions faites à 65°C sont agitées pendant cinq minutes avec un agitateur travaillant à vitesse lente puis elles sont divisées en deux échantillons. Le premier est brutalement refroidi ("shock-cooling") aussitôt après la fabrication par pulvérisation dans un nébuliseur dont le jet d'air est refroidi vers 14°C. Le deuxième est refroidi normalement à la température du laboratoire pendant une heure, l'agitation étant maintenue constante.

Les contrôles sont effectués immédiatement après la préparation puis périodiquement tous les deux mois après conservation

à différentes températures (5 , 27 , 35 , 45°C). Les principaux essais consistent en mesures microscopiques et rhéologiques.

L'ensemble des résultats obtenus montre que les émulsions ayant subi un refroidissement rapide sont au moins aussi stables que celles ayant subi un refroidissement lent. Selon l'auteur ce résultat serait dû à l'homogénéisation de la taille des particules que provoque la nébulisation des émulsions.

TRAVAUX PERSONNELS

I - PARTIE EXPERIMENTALE

Au cours de cette étude l'influence de cinq facteurs principaux a été recherchée :

- mode d'introduction des émulsionnants,
- température de fabrication,
- mode d'introduction des phases,
- appareillage,
- mode de refroidissement.

1.1) Formulation

Dans tous les cas, la formule générale utilisée pour la détermination du HLB critique de l'huile de vaseline a été conservée :

Huile de vaseline	100 g	20 %
BRIJ 52	x g	} 5 %
BRIJ 56	25 - x g	
Eau déminéralisée	375 g	75 % .

Comme dans l'étude précédente, dix émulsions ont été préparées à différents HLB (6 , 7 , 8 , 8,5 , 9 , 9,5 , 10 , 10,5 , 11 et 12).

1.2) Contrôles

Pour chaque série les critères d'appréciation sont ceux de la série de référence. Cette étude a eu pour but :

- d'apprécier l'influence des facteurs précités sur la valeur même du HLB critique.

- d'examiner leur incidence sur les caractères (taille des particules, viscosité et stabilité) des émulsions obtenues non seulement au HLB critique mais aussi aux autres HLB.

II - EXPOSE DES RESULTATS

2.1) Influence du mode d'introduction des émulsionnants

Dans le mode opératoire de référence les deux émulsionnants sont placés dans la phase huileuse. Celle-ci est portée à 70°C, puis l'eau maintenue à la même température est introduite dans la phase huileuse.

Dans la présente expérience les émulsions ont été préparées en incorporant initialement l'émulsionnant lipophile dans l'huile et l'émulsionnant hydrophile dans l'eau. Après dissolution des deux émulsionnants, la phase aqueuse portée à 70°C est (comme dans le mode opératoire de référence) introduite progressivement dans la phase huileuse maintenue à la même température.

Les caractères des émulsions obtenues aux différents HLB sont reproduits dans les figures n° 35 et n° 36.

Il en ressort trois points principaux :

1)- La valeur du HLB critique n'est pas modifiée. C'est toujours l'émulsion obtenue à HLB 8,5 qui est la plus stable parmi les émulsions fluides et qui présente la taille de particules minimale.

Cette constatation est en total désaccord avec les résultats de TONG JOE LIN (129) pour lequel la localisation initiale des émulsionnants conditionne la valeur du HLB critique.

2)- Les caractères de l'émulsion obtenue au HLB critique sont pratiquement les mêmes que ceux de la même émulsion préparée selon le mode opératoire de référence. La taille des particules en particulier reste inférieure à un micron.

3)- Les caractères des autres émulsions ne sont que peu modifiés. La taille des particules est seulement légèrement augmentée et la stabilité faiblement diminuée pour des émulsions obtenues aux valeurs HLB très faibles ou très élevées.

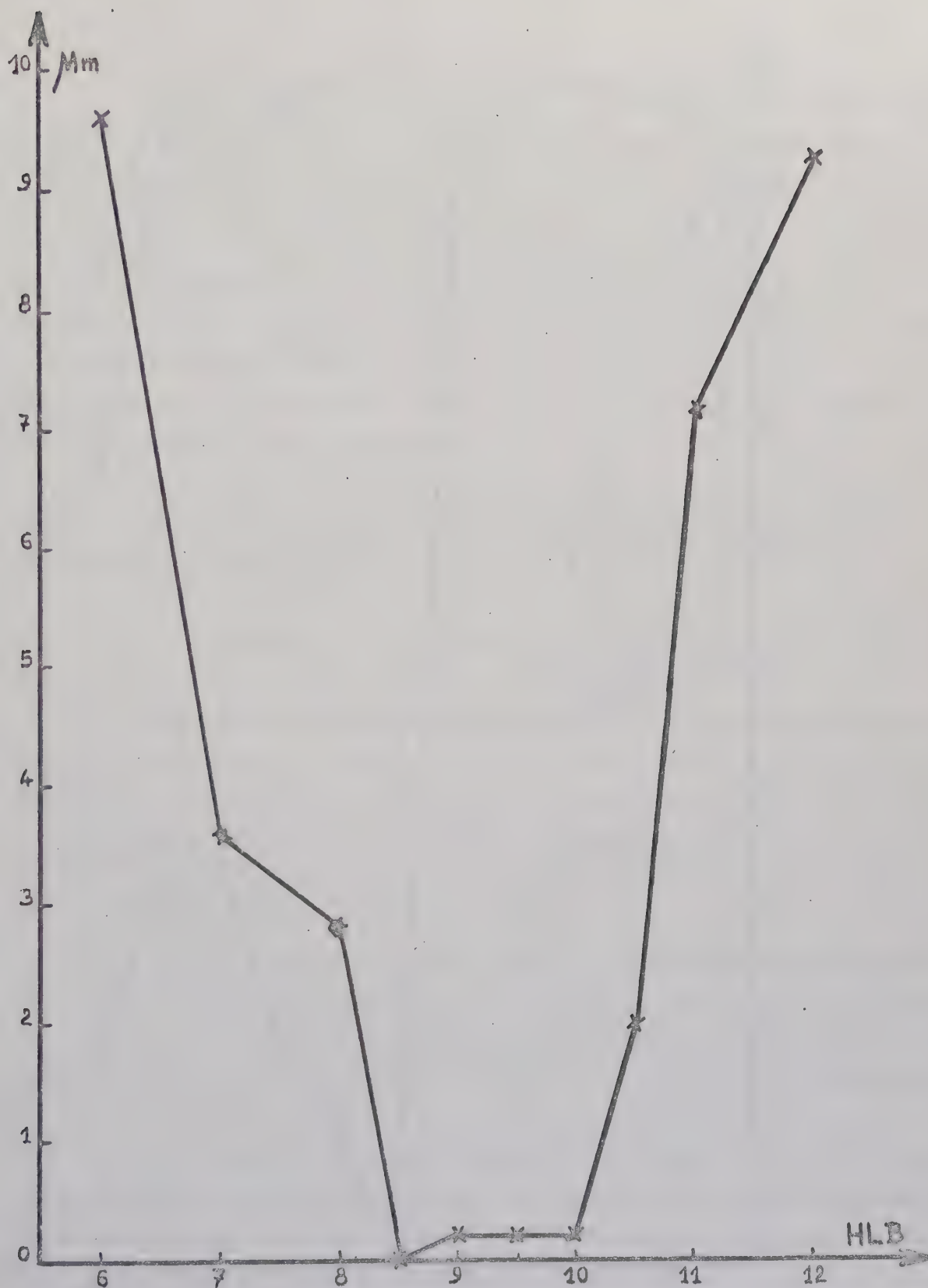


Figure n° 35 : Taille des particules des émulsions en fonction du HLB.

Etude de l'influence du mode d'introduction des émulsionnants : - Emulsionnant lipophile dans la phase huileuse.
- Emulsionnant hydrophile dans la phase aqueuse.

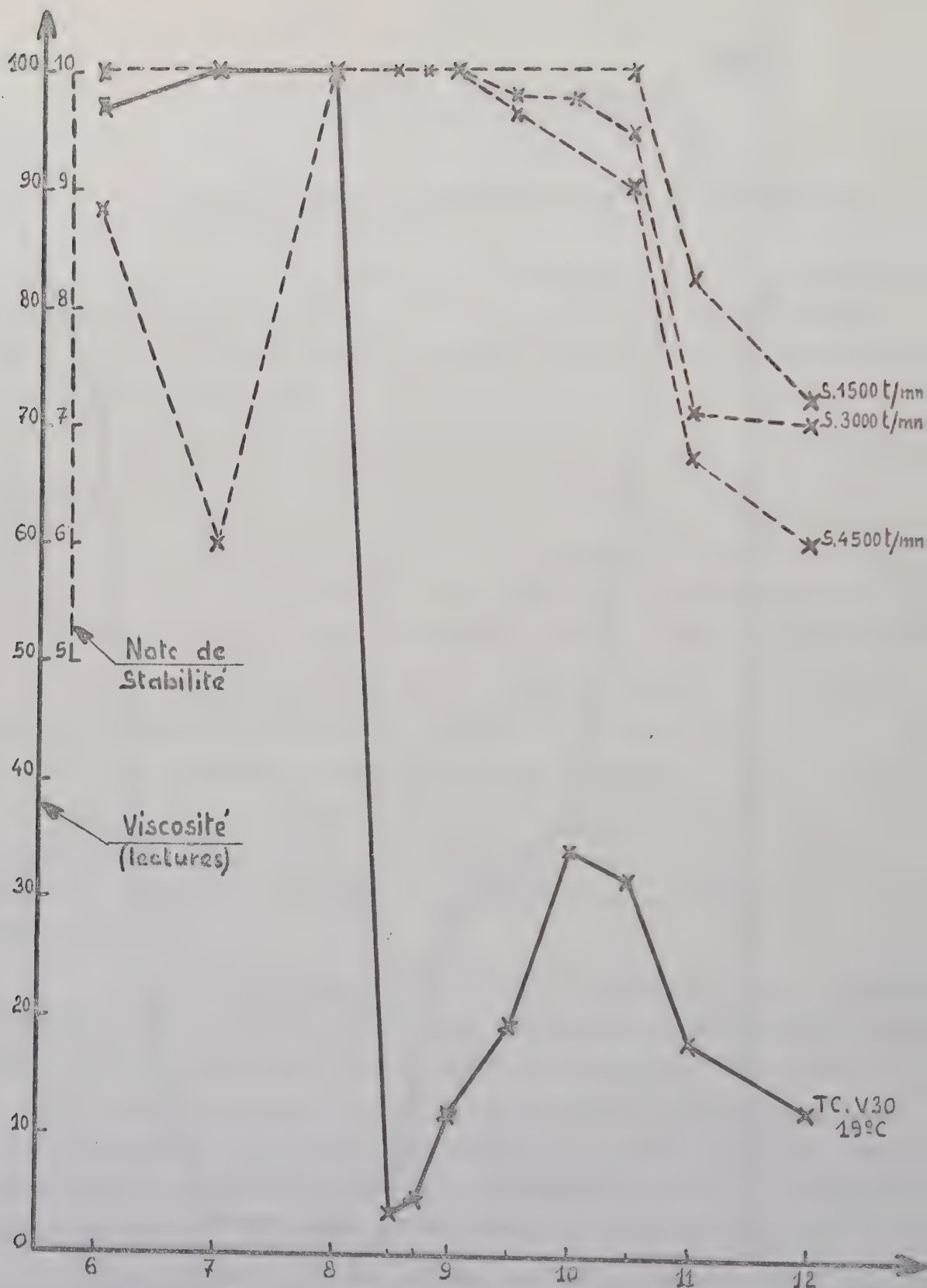


Figure n° 36 : Stabilité à la centrifugation et viscosité des émulsions en fonction du HLB.

Etude de l'influence du mode d'introduction des émulsionnants : - Emulsionnant lipophile dans la phase huileuse. - Emulsionnant hydrophile dans la phase aqueuse.

Sur ce dernier point, c'est-à-dire la faible influence du mode d'introduction des émulsionnants sur les caractéristiques des émulsions, il y a accord avec les résultats de SUNKES et SPERANDIO (128) qui ne reconnaissent d'influence à ce facteur que lorsque la proportion d'eau est très élevée dans l'émulsion. Elle l'est également avec ceux de BENSON (169). Elle est, en revanche, à nouveau en désaccord avec les résultats de LIN (157) qui montre que le mode d'introduction des émulsionnants a une incidence à la fois sur la taille des particules, la stabilité et la viscosité des émulsions.

De telles contradictions ne sont qu'apparentes. LIN, pour expliquer l'importance de la localisation initiale de l'émulsionnant fait appel à la formule de DAVIES :

$$(HLB - 7) = 0,36 \ln \left(\frac{C_o}{C_w} \right)$$

Selon cette équation le HLB dépend de la concentration des surfactifs dans l'huile (C_o) et dans l'eau (C_w). Il doit donc être différent (au moment de l'incorporation des surfactifs) suivant que ceux-ci sont mis dans l'huile ou dans l'eau. Il doit en principe être plus élevé si les surfactifs sont dans l'huile que s'ils sont dans l'eau.

La différence toutefois n'est pas définitive. Lorsque les deux phases sont agitées les surfactifs migrent vers l'une ou l'autre phase ou s'adsorbent à l'interface et le système aboutit à un équilibre qui est d'ailleurs un équilibre dynamique et non statique.

La vitesse avec laquelle cet équilibre est atteint dépend de divers facteurs notamment la concentration en surfactifs, leur solubilité dans l'une ou l'autre phase, les propriétés du film interfacial et la viscosité de l'émulsion.

Dans ces conditions, il est évident que les différences notées entre les résultats de LIN et ceux de ce travail tiennent au moment où les essais ont été effectués. Ceux de LIN sont pra-

tiqués immédiatement après la préparation donc avant que l'équilibre ne soit atteint. Les nôtres sont réalisés huit jours après. L'équilibre est alors atteint et il est normal de ne plus noter d'influence pour le mode d'introduction des émulsionnants.

Cette conclusion est en accord avec certaines expériences de LIN montrant que la migration des surfactifs après préparation d'une émulsion s'étend sur environ 48 heures. Cette constatation va dans le même sens que les résultats obtenus par FISCHER et HARKINS (171) qui ont montré, dès 1932, que l'aire spécifique interfaciale d'une émulsion d'huile de vaseline diminuait de 30 % pendant les cinquante premières heures après sa fabrication. Passé ce temps la diminution est beaucoup plus lente. VAN den TEMPEL (172) a de son côté observé le même effet.

Il faut en outre rappeler que dans nos expériences la migration est probablement favorisée par la température élevée de fabrication (70°C). LIN prépare au contraire ses émulsions à la température du laboratoire (24°C).

2.2.) Influence de la température de fabrication

Dans le mode opératoire de référence les émulsions sont préparées à 70°C. Après mélange des deux phases portées chacune à cette température le refroidissement de l'émulsion est réalisé sous agitation en plaçant le récipient dans un bain d'eau froide, puis d'eau glacée. Les conditions sont telles qu'il faut 30 minutes exactement pour que la température de l'émulsion atteigne $25^{\circ}\text{C} \pm 1$.

Dans cette expérience ayant pour but la connaissance de l'influence de la température de fabrication :

- sept séries d'émulsions ont été faites en portant à la fois la phase aqueuse et la phase huileuse aux températures suivantes : 30 , 40 , 45 , 50 , 60 , 80 et 90°C.

- une série a été faite en portant la phase huileuse à 70°C et en maintenant la phase aqueuse à 25°C.

Dans tous les cas, le refroidissement a été effectué dans des conditions telles que le temps nécessaire pour atteindre la température du laboratoire reste voisin de celui du mode de référence. En outre, l'agitation a toujours été maintenue pendant trente minutes.

Les résultats obtenus avec les sept premières séries montrent que la température de fabrication a une influence extrêmement importante.

1)- La valeur du HLB critique ne reste identique (8,5) à celle du mode opératoire de référence que lorsque les émulsions sont préparées à température suffisamment élevée (60°C et au-dessus). Aux températures plus basses (30 , 40 , 45 , 50°C) le HLB critique est plus difficile à déterminer. Toutefois en se fiant notamment à la taille des particules, il semble que l'émulsion qui présente les caractéristiques les plus proches de celle de l'émulsion au HLB critique se situe à un HLB d'autant plus élevé que la température est plus basse.

A titre d'exemple, la figure n°37 représente les tailles des particules en fonction du HLB, pour une température assez faible (45°C) et une température élevée (80°C).

Pour la série d'émulsions préparées à 45°C, l'émulsion obtenue à HLB 8,5 (HLB critique avec le mode de fabrication de référence) ne présente plus le vide optique. La taille des particules est alors minimale à HLB 9,5 et l'émulsion obtenue à cette valeur est celle qui présente les caractéristiques les plus proches de l'émulsion au HLB critique.

2)- Les caractères des émulsions sont profondément modifiés par la température de fabrication quel que soit le HLB du mélange de surfactifs.

A 60°C et au-dessus (70 , 80 , 90°C) les séries d'émulsions présentent des caractères très analogues à la série obtenue selon le mode opératoire de référence.

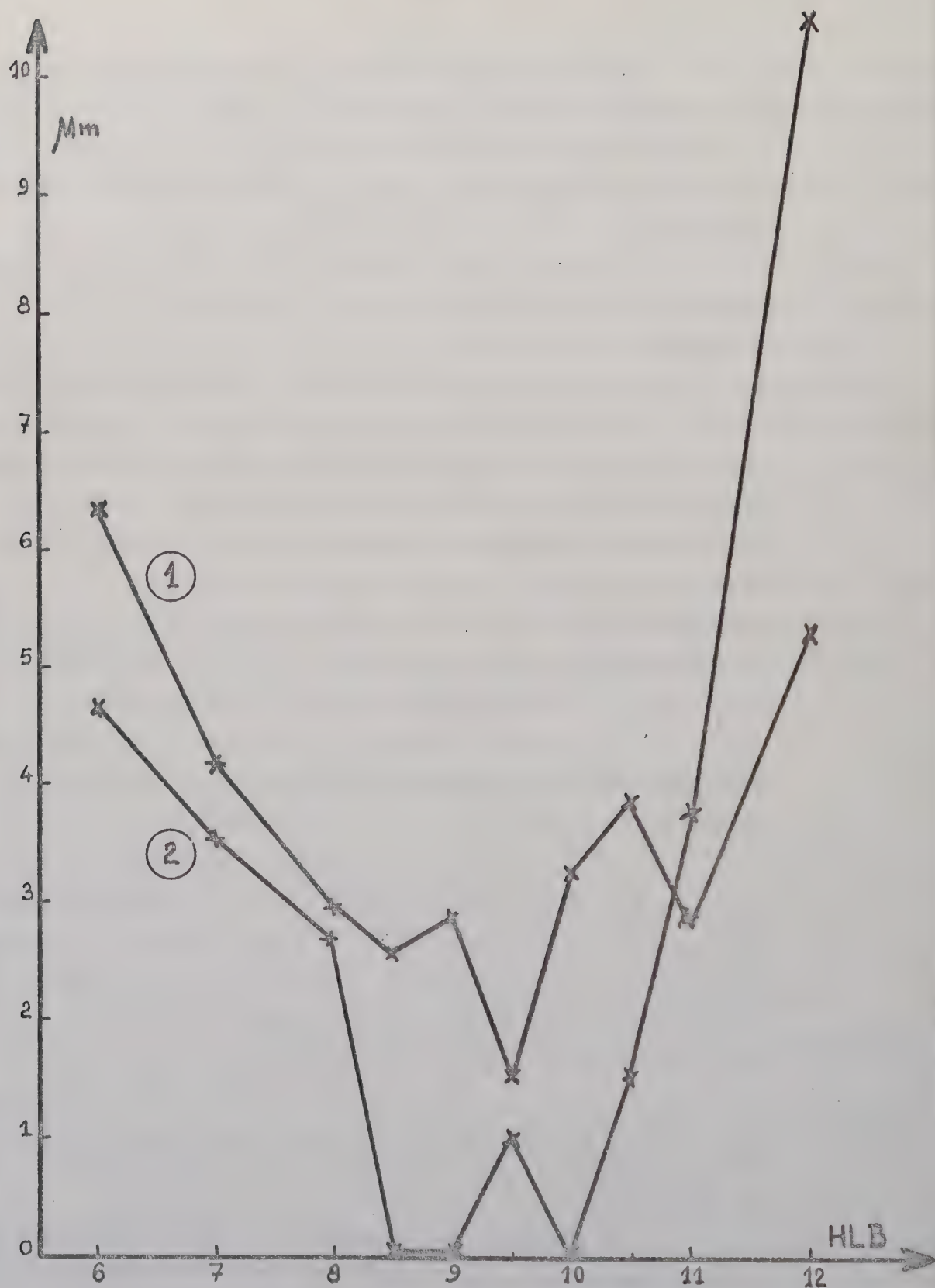


Figure n° 37 : Taille des particules des émulsions en fonction du HLB.

Etude de l'influence de la température de fabrication.

Température de fabrication : 45°C. (1)

Température de fabrication : 80°C. (2)

Au-dessous de 60°C, en revanche, (30 , 40 , 45 , 50°C) les caractères des émulsions sont très influencés. Par rapport à la série de référence l'émulsion dont les propriétés sont les plus profondément modifiées est celle obtenue à HLB 8,5.

La figure n° 38 représente la taille des particules, la viscosité et la stabilité à la centrifugation de cette émulsion en fonction de la température de fabrication.

La taille des particules diminue lorsque la température de fabrication est augmentée. Comprise entre 2 et 3 microns lorsque l'émulsion est faite à 30 et 45°C, elle diminue ensuite et le vide optique est atteint à 60°C.

La viscosité diminue de la même façon au fur et à mesure que la température de fabrication devient plus élevée. Des valeurs plus précises seront données à propos de l'étude rhéologique. Il faut noter , toutefois, dès maintenant, la forte chute de viscosité se produisant à partir de 60°C. L'émulsion obtenue aux températures plus basses a une consistance élevée. A partir de 60°C, il s'agit d'une émulsion fluide.

La stabilité à la centrifugation de l'émulsion obtenue à HLB 8,5 est apparemment moins influencée par la température de fabrication. Il faut toutefois noter que l'apparente stabilité des émulsions obtenues aux températures inférieures à 60°C est uniquement liée à leur forte viscosité. C'est ainsi que leur stabilité à la chaleur est nettement diminuée. Toutes ces émulsions présentent rapidement une coalescence importante.

Les résultats obtenus avec la 8^{ème} série (huile à 70°C - eau à 25°C) (figure n° 39) confirment les précédents.

L'émulsion qui présente les caractéristiques les plus proches de celles de l'émulsion au HLB critique se situe à un HLB plus élevé (9,5) qu'avec le mode de référence.

La taille des particules et la viscosité sont plus élevées.

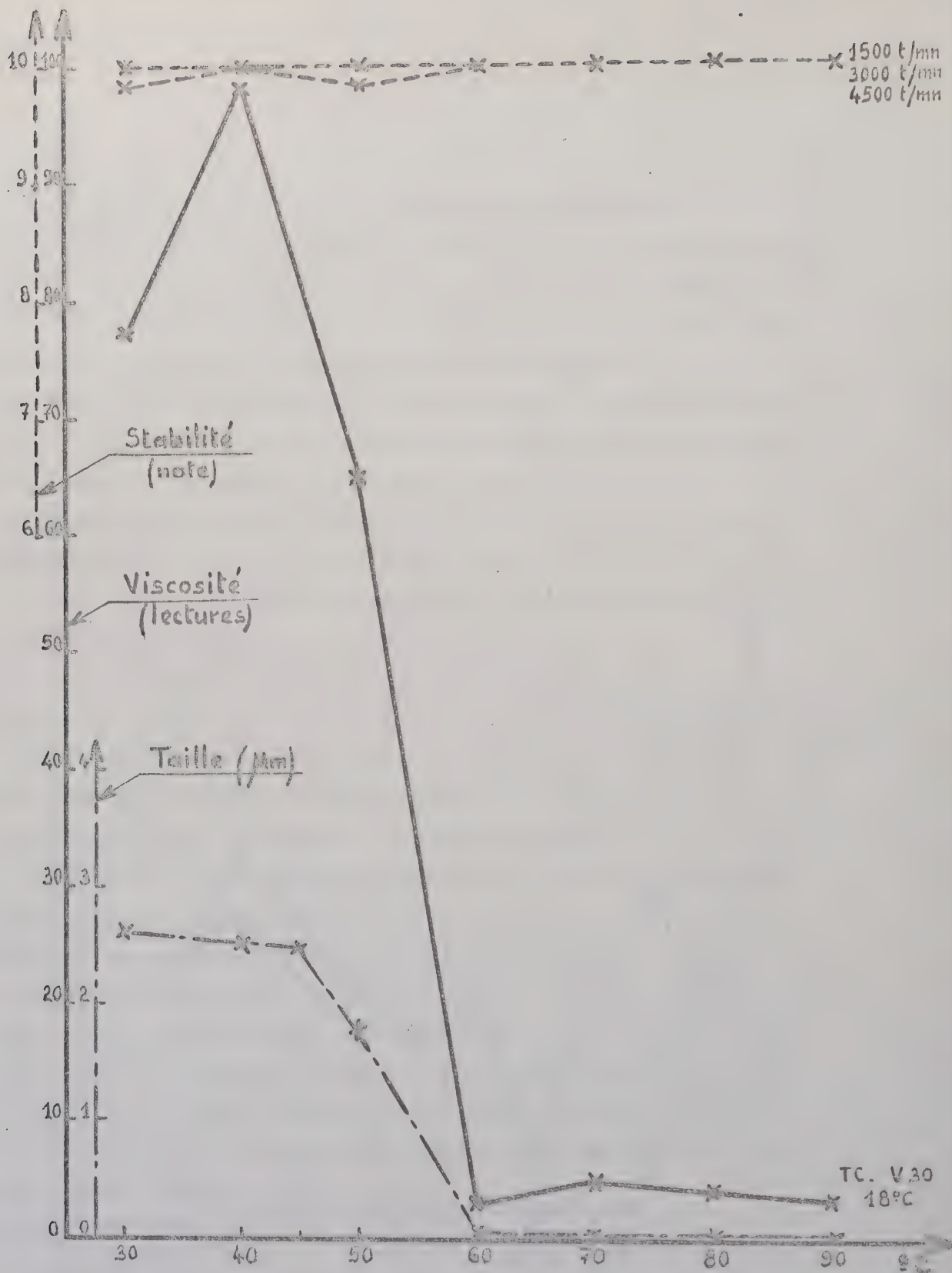


Figure n° 38 : Stabilité à la centrifugation, viscosité et taille des particules de l'émulsion obtenue au HLB 8,5 en fonction de la température de fabrication. Etude de l'influence de la température : 30 , 40 , 45 , 50 , 60 , 70 , 80 et 90°C.

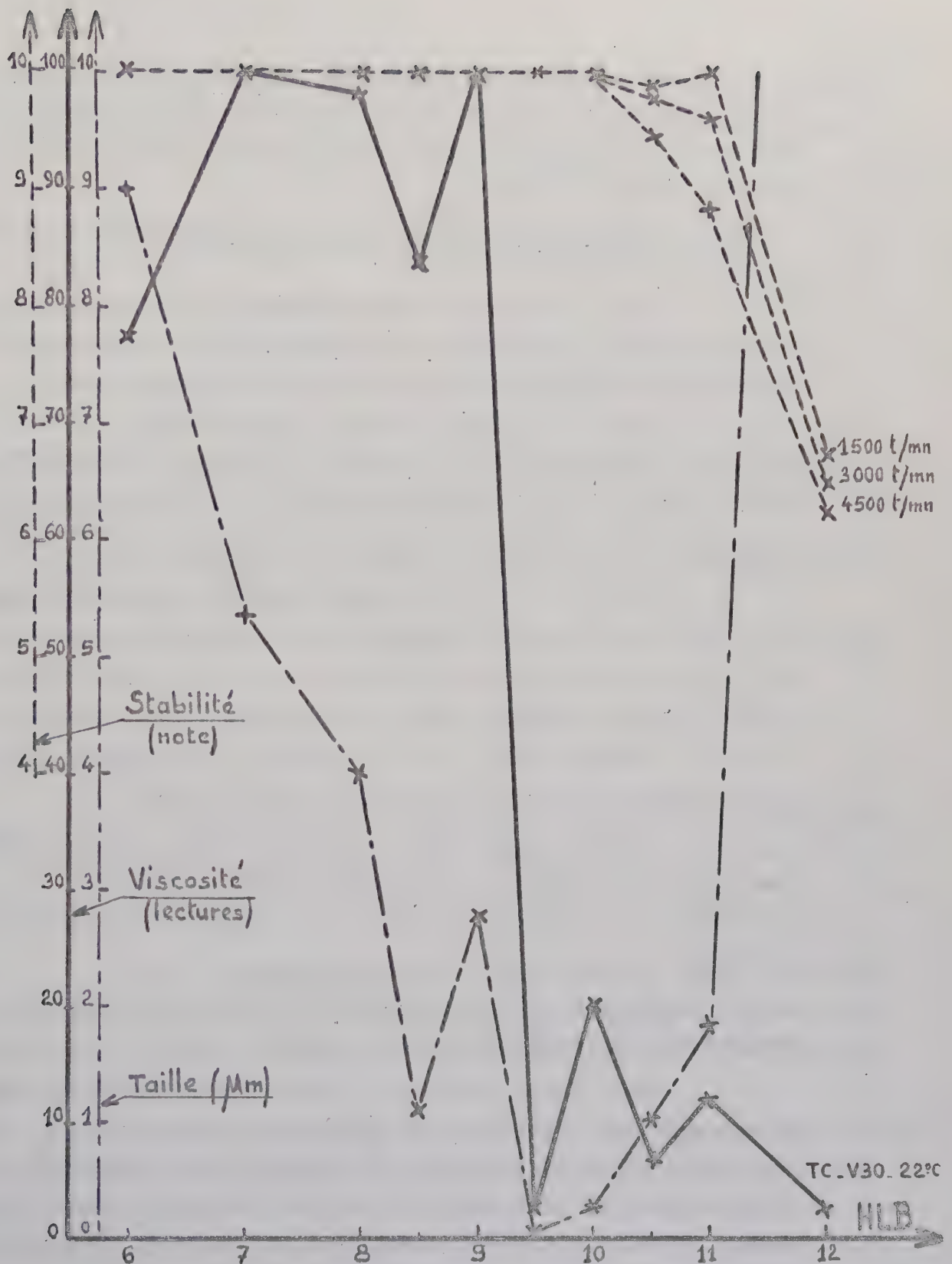


Figure n° 39 : Stabilité à la centrifugation, viscosité et taille des particules des émulsions en fonction du HLB. Influence de la température de fabrication : émulsions préparées avec une phase huileuse à 70°C et une phase aqueuse à 25°C.

L'ensemble des résultats précédents concernant les émulsions situées en dehors du HLB critique est en accord avec ceux de quelques auteurs ayant étudié ce problème notamment ceux de BOYLAN et coll. (160).

L'action déterminante de la température de fabrication tient à son influence :

- sur la tension interfaciale. La tension interfaciale diminue lorsque la température augmente et cette diminution favorise évidemment la formation de petites particules.

- sur la solubilité des deux phases, l'une dans l'autre, et sur la solubilité des surfactifs dans les deux phases. Il est bien connu que la solubilité des surfactifs augmente brusquement à partir d'une certaine température qui est appelée "point de KRAFFT" du surfactif considéré. Le phénomène est sans aucun doute en relation avec les observations faites dans cette expérience, notamment celle correspondant au brusque changement des propriétés des émulsions à partir d'une température de fabrication égale à 60°C. Il est probable aussi que la dissolution totale des surfactifs indispensable aux processus ultérieurs de l'émulsification n'intervient qu'à partir de cette température.

Il faut, en outre, se rappeler que les diverses étapes de l'émulsification, passage de l'état moléculaire à l'état micellaire et adsorption à l'interface nécessitent une certaine énergie.

A basse température les divers processus de l'émulsification sont considérablement ralentis.

Dans les expériences réalisées le phénomène est en outre compliqué par l'utilisation de surfactifs solides et ceci suffit certainement pour expliquer le déplacement inattendu du HLB critique vers les hauts HLB lorsque les émulsions sont préparées à basse température. En principe, l'hydrophilie des surfactifs augmentant à basse température, le HLB critique devrait au contraire être plus faible. Il faut toutefois souligner qu'il ne

s'agit que d'un déplacement apparent, car, en fait, à basse température aucune émulsion ne présente plus réellement les caractères d'une émulsion au HLB critique.

2.3) Influence du mode d'introduction des phases

Dans la technique utilisée comme référence pour la fabrication des émulsions la phase aqueuse est introduite progressivement dans l'huile contenant les deux surfactifs.

Afin de déterminer l'incidence de ce facteur, c'est la phase huileuse qui, dans cette expérience, a été ajoutée progressivement à la phase aqueuse.

Les résultats obtenus dans ces conditions sont reproduits dans la figure n° 40.

1)- La valeur du HLB critique reste inchangée et égale à 8,5.

2)- Les caractères de l'émulsion au HLB critique sont pratiquement les mêmes.

3)- Les caractères des émulsions obtenues aux autres HLB, en revanche, sont légèrement modifiés. La taille des particules est plus grande et la stabilité est plus faible. Seule la viscosité est inchangée.

Dans l'ensemble ces résultats sont en accord avec ceux de SUNKES (128) et de STANKO (161). Les émulsions H/E sont plutôt plus stables lorsque la phase aqueuse est introduite dans la phase huileuse.

Au début, tant que la quantité d'eau ajoutée est faible il apparaît une émulsion E/H, puis brusquement à partir d'une certaine quantité d'eau il y a inversion et formation d'une émulsion H/E. L'inversion se traduit notamment par un brusque changement de viscosité.

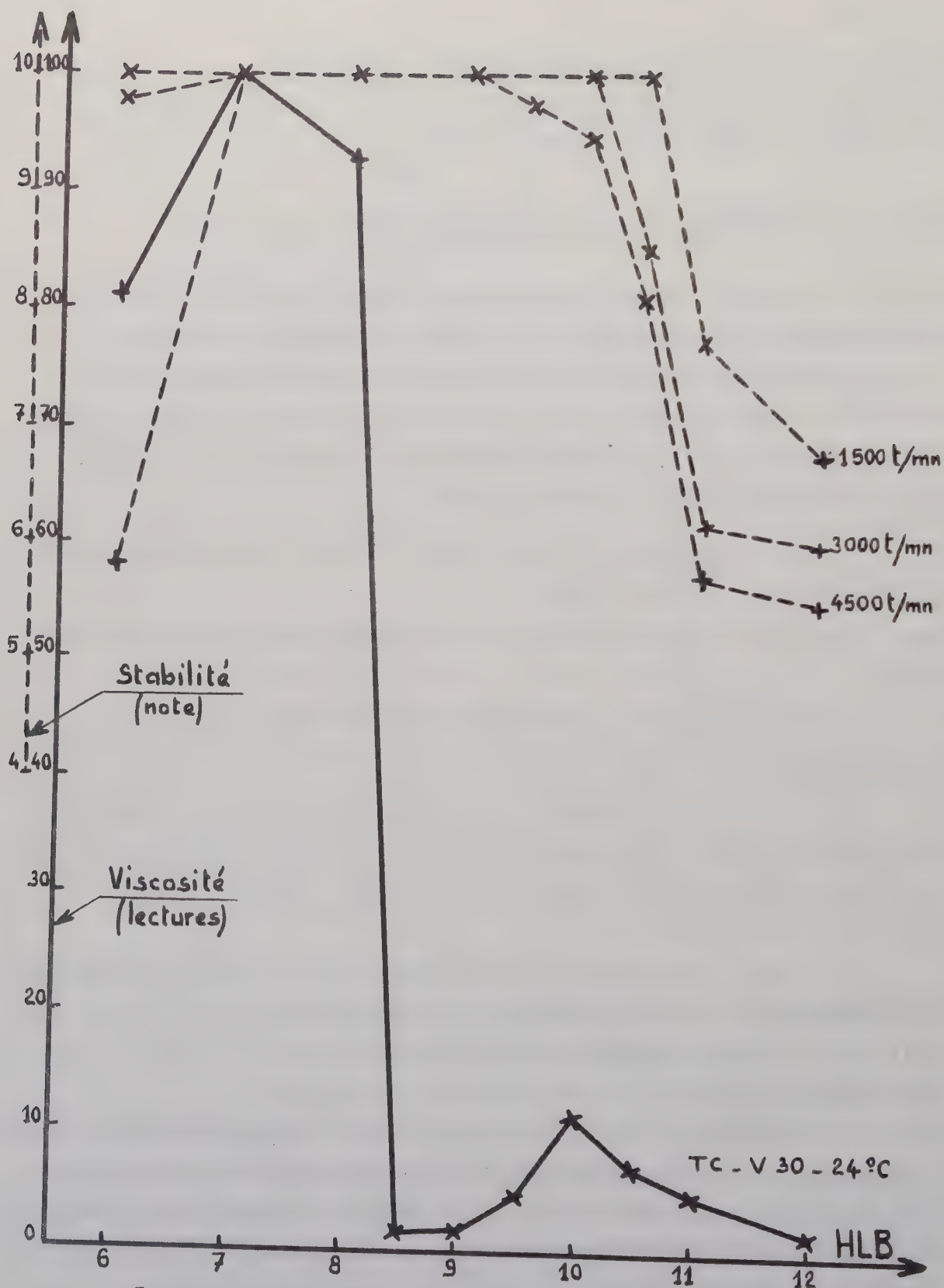


Figure n° 40 : Stabilité à la centrifugation et viscosité des émulsions en fonction du HLB. Influence du mode d'introduction des phases : introduction de la phase huileuse dans la phase aqueuse.

La plus grande stabilité des émulsions préparées par cette méthode tient à plusieurs raisons.

- La dispersion de l'huile dans l'eau est favorisée. Dans l'émulsion E/H qui prend naissance initialement l'huile est sous forme de lamelles ou de filaments enveloppant chaque particule d'eau. Cet état peut favoriser la division de l'huile sous forme de fines gouttelettes au moment de la dispersion.

- Le rapport entre les émulsionnants et l'huile est maintenu constant pendant toute la préparation.

- Dès le début de l'émulsification, l'adsorption des émulsionnants à l'interface est favorisée, ceux-ci en effet ne sont pas sous forme de micelles dans la phase huileuse.

2.4) Influence de l'appareillage

Pour réduire la dimension des particules de la phase dispersée, il est pratiquement toujours fait appel lors de la préparation d'une émulsion à deux types de moyens (167).

- des moyens physico-chimiques consistant pour l'essentiel à agir sur la tension interfaciale par addition de surfactifs.

- des moyens mécaniques mettant en jeu une énergie plus ou moins élevée.

Lors de l'utilisation de procédés mécaniques la phase dispersante joue un rôle important notamment celui de vecteur d'énergie. Pratiquement, en effet, il est impossible de diviser directement les globules de la phase dispersée en raison de leur petite dimension. C'est seulement en agissant mécaniquement sur la phase dispersante qu'il est possible de déformer puis de diviser les globules dispersés.

Le processus de division est fondé essentiellement sur l'apparition dans la masse liquide de vitesses différentielles qui provoquent successivement l'étirement par entraînement visqueux puis la rupture des globules.

Étirement : Les diverses sections du globule sont soumises à un cisaillement qui provoque l'étirement du globule. Celui-ci se transforme en un ellipsoïde dont le grand axe croît en fonction du temps t de séjour dans le champ de vitesse.

A ce stade, le globule étiré est essentiellement soumis aux forces suivantes :

- des forces mécaniques résultant du champ de vitesse,
- des forces internes de cohésion de la phase dispersée s'opposant à la déformation,
- la tension interfaciale qui s'oppose à l'augmentation de l'interface.

Rupture : Le globule étiré constituant un système mécaniquement instable, la moindre hétérogénéité dynamique du milieu (par exemple une variation du champ de vitesse) provoque la rupture du globule.

Ainsi l'analyse du processus mécanique de division montre que pour affiner une émulsion il faut :

- soumettre cette émulsion à un champ de vitesse intense pendant un temps suffisant pour obtenir un étirement maximal des globules ;
- provoquer la rupture des globules étirés. Cette rupture peut être obtenue en soumettant l'émulsion à un champ de vitesse perpendiculaire au précédent.

Cette analyse, comme il a été dit précédemment, permet à FINIEL de classer les appareils en trois groupes :

- les appareils rotatifs laminant l'émulsion dans un champ de vitesse tangentielle,
- les appareils à piston et à valve utilisant la transformation d'une pression hydraulique élevée en vitesse d'écoulement,
- des appareils spéciaux faisant appel à des principes particuliers : ultra-sons

Lors de cette étude deux grands types d'appareils ont été utilisés :

- des agitateurs à turbine,
- des homogénéisateurs.

2.4-1) Agitateurs à turbine. L'influence de quatre facteurs a été étudiée :

- celle de la forme de la turbine,
- celle de la taille de la turbine,
- celle du type d'agitateur,
- celle de la vitesse de rotation de la turbine.

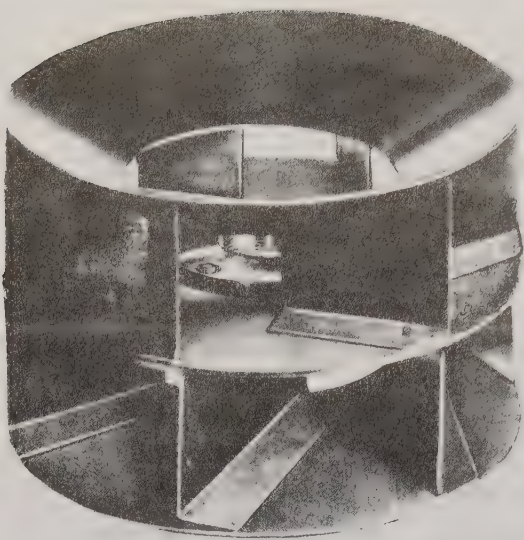
2.4-1.1) Forme de la turbine : Une série d'émulsions a été fabriquée en utilisant le même agitateur que pour la série de référence mais avec une turbine du type défloculeur. (fig. n° 41).

2.4-1.2) Taille de la turbine : Une série d'émulsions a été préparée avec une turbine de même forme que pour la série de référence mais de diamètre plus faible, 3 cm au lieu de 5,5 cm (diamètre du récipient 9 cm).

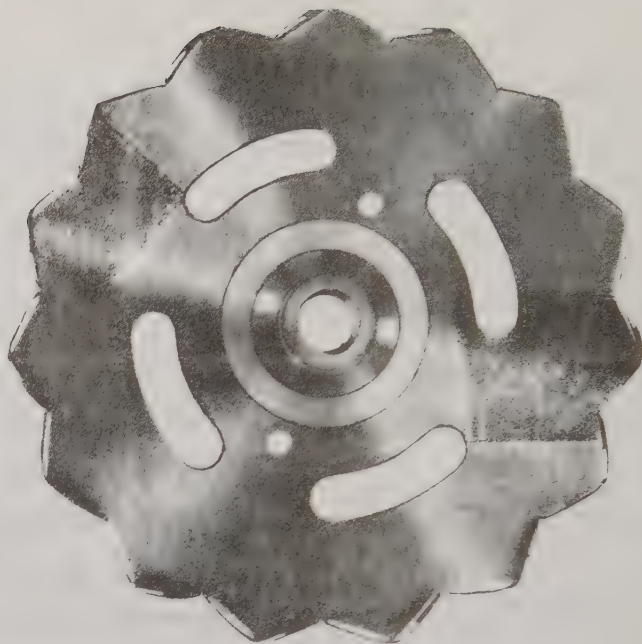
2.4-1.3) Type de l'agitateur : Une série d'émulsions a été réalisée en utilisant, au lieu de l'agitateur Turbotest RAYNERI, un agitateur MORITZ muni d'une turbine de 3 cm de diamètre (fig. n° 42).

Les résultats obtenus pour les trois séries précédentes sont reproduits sur les figures n^{os} 43 , 44 , 45. Ils sont pratiquement superposables à ceux de la série de référence.

La forme et la taille de la turbine de même que le type d'agitateur n'ont d'influence ni sur la valeur du HLB critique ni sur les caractères des émulsions obtenues aux différents HLB.



(1)



(2)

Figure n° 41 : Turbine de référence type centripète (1) ;
Turbine type défloculeur (2).

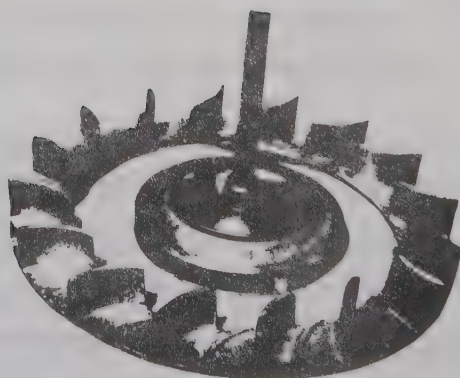


Figure N° 42 : Turbine de l'agitateur MCRITZ.

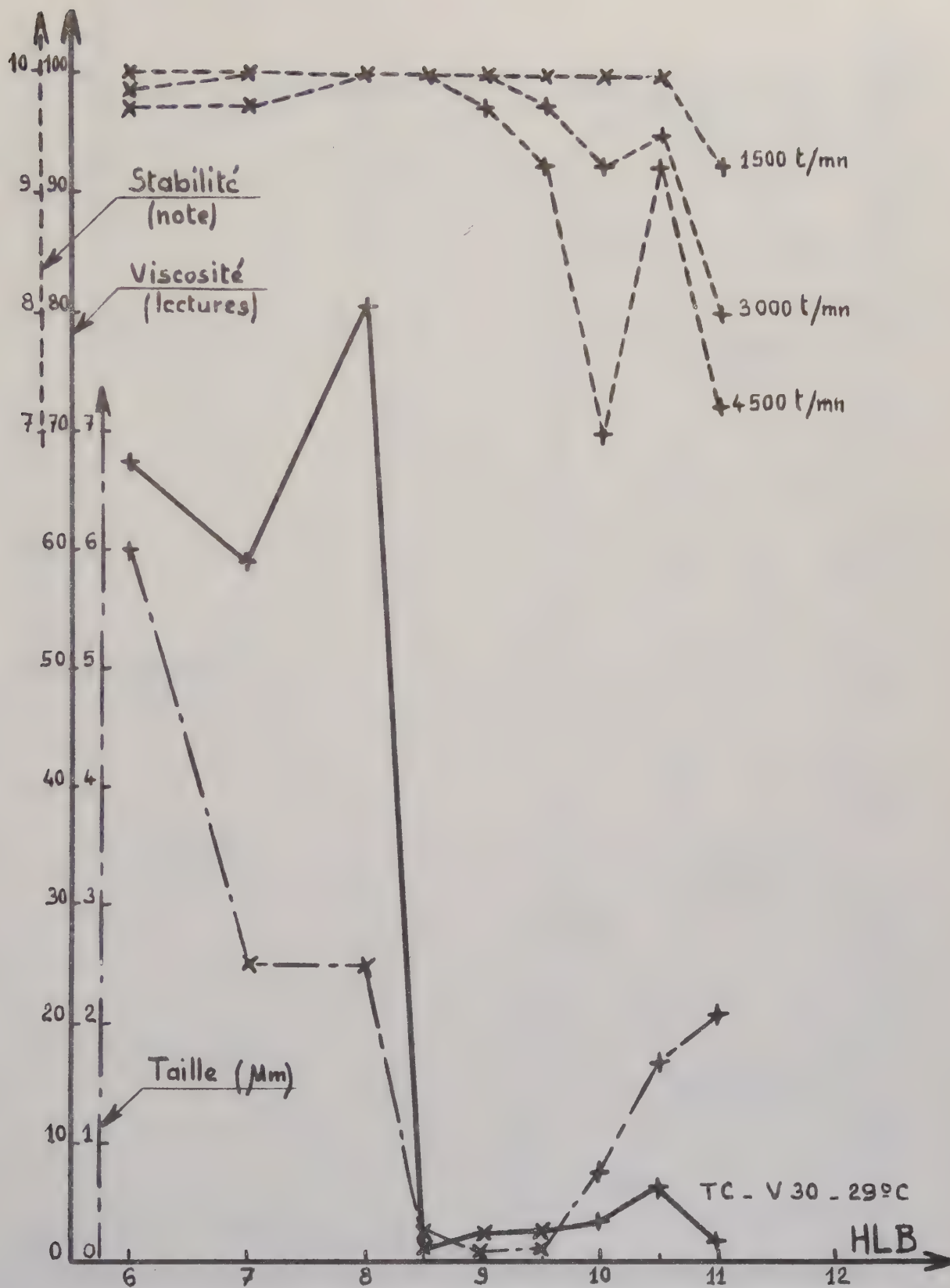


Figure n° 43 : Stabilité à la centrifugation, viscosité et taille des particules des émulsions en fonction du HLB. Etude de l'influence de l'appareillage : forme de la turbine.

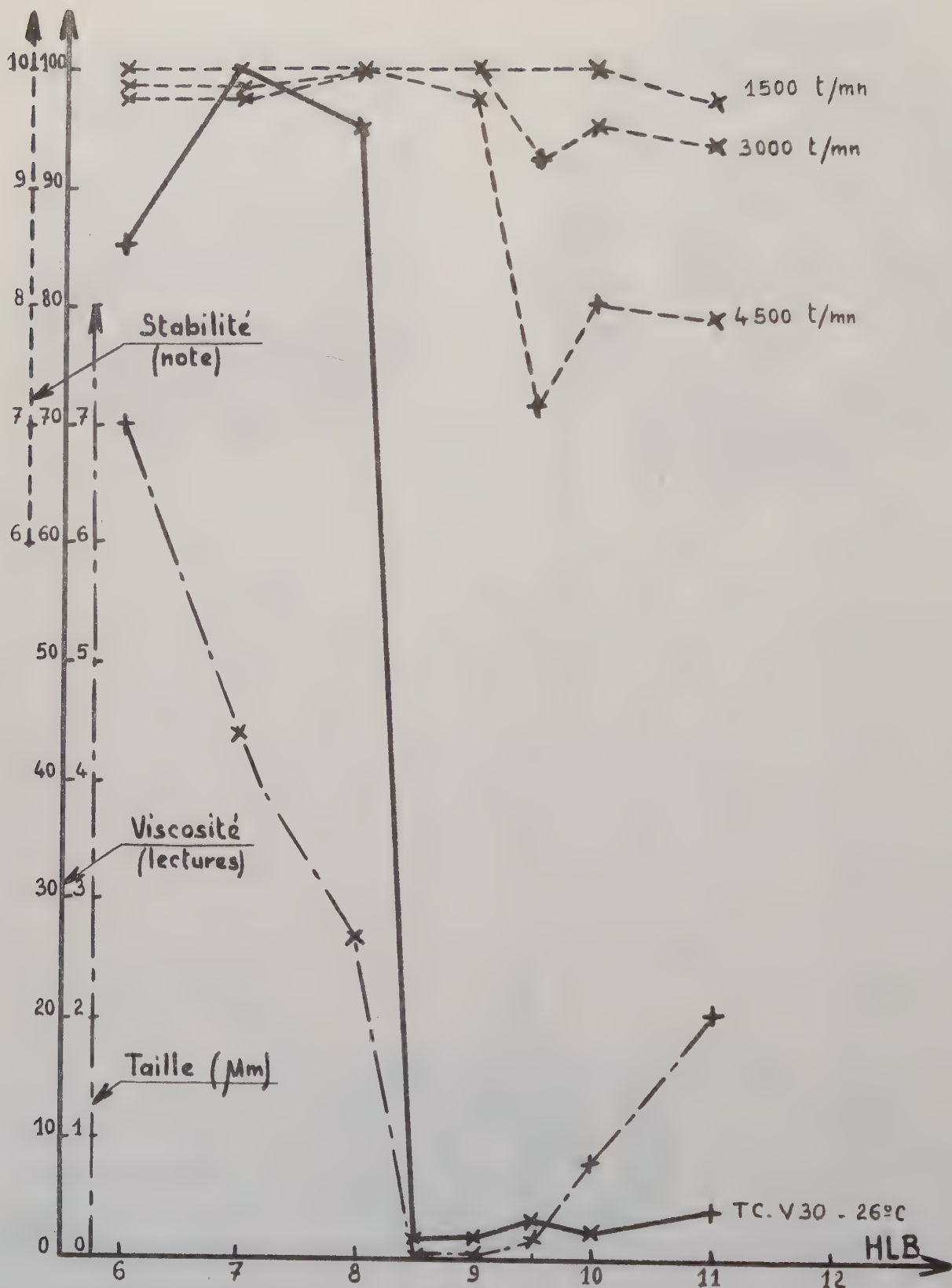


Figure n° 44 : Stabilité à la centrifugation, viscosité et taille des particules des émulsions en fonction du HLB. Etude de l'influence de l'appareillage : taille de la turbine.

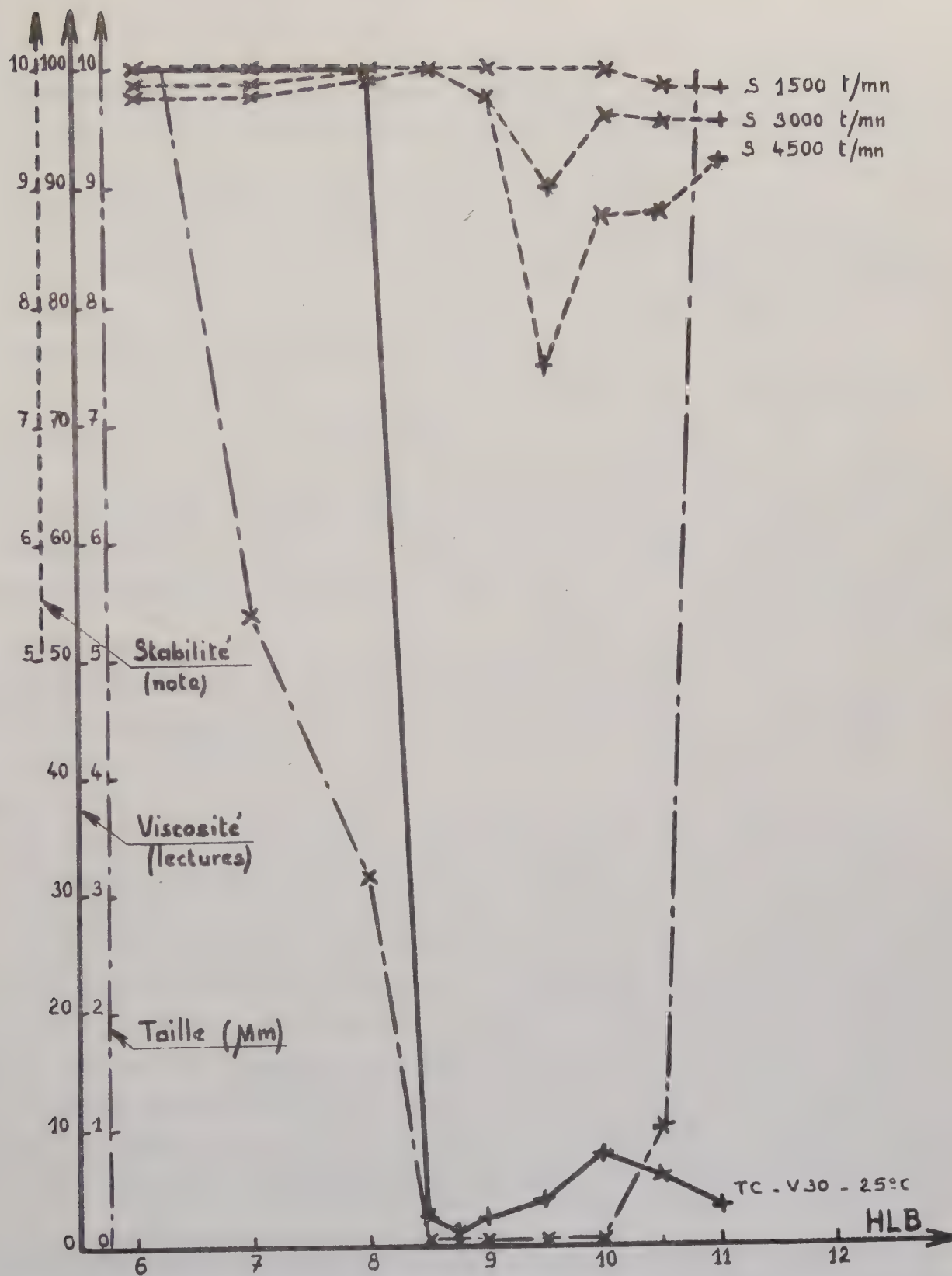


Figure n° 45 : Stabilité à la centrifugation, viscosité et taille des particules des émulsions en fonction du HLB. Etude de l'influence de l'appareillage : type de la turbine.

2.4-1.4) Vitesse de rotation. Dans la technique de référence la vitesse de rotation choisie est de 200 tours par minute.

Dans la présente expérience 9 séries d'émulsions ont été préparées respectivement avec les vitesses de rotation suivantes : 50 , 100 , 200 , 300 , 400 , 500 , 800 , 1000 et 1500 tours par minute ⁽¹⁾.

La valeur du HLB critique reste égale à 8,5 quelle que soit la vitesse d'agitation.

Les caractères de l'émulsion obtenue à ce HLB sont peu influencés. Il faut toutefois noter la présence de quelques particules visibles au microscope lorsque la vitesse est inférieure à 200 tours par minute et malgré les précautions prises celle de nombreuses bulles d'air, diminuant la stabilité lorsque la vitesse dépasse 800 tours par minute.

Les caractères des émulsions obtenues aux autres HLB sont de même peu influencés par la vitesse d'agitation tant que celle-ci reste comprise entre 200 et 800 tours par minute.

Au delà de 800 tours, il est possible de noter une légère diminution de la taille des particules. Cette diminution est sans incidence sur la stabilité des émulsions obtenues à bas HLB dont la viscosité est élevée. Elle entraîne, en revanche, une moindre stabilité chez celles obtenues à HLB élevé. Ce dernier phénomène est peut-être dû à l'introduction d'air qui, en formant une troisième phase, adsorbe une partie de l'émulsionnant au détriment de la phase huileuse, ainsi qu'à un trop grand travail mécanique favorisant la formation de particules de rayon inférieur au rayon théorique, lequel est fonction des taux respectifs de la phase huileuse, des émulsionnants et de la nature de ceux-ci.

(1) Afin de limiter le plus possible l'introduction d'air aux vitesses élevées, l'étude a été réalisée avec un agitateur MORITZ muni d'un fouet de petit diamètre (3 cm). Les différentes vitesses ont été obtenues à l'aide d'un rhéostat et contrôlées à l'aide d'un tachymètre au niveau de l'arbre porte-turbine.

D'une manière générale les résultats précédents sont en accord avec ceux de HUT IG et STADLER (164) selon lesquels l'influence de la vitesse d'agitation est relativement négligeable.

2.4-2) Homogénéisateurs.

Trois séries d'émulsions sont réalisées avec des homogénéisateurs de principes de fonctionnement différents :

- homogénéisateur à filière,
- homogénéisateur à ultra-sons,
- moulin colloïdal.

2.4-2.1) Homogénéisateur à filière (1). Pour cette série, les émulsions "primaires" obtenues par agitation manuelle, sont introduites dans la cuve de l'appareil. Les émulsions ne subissent qu'un seul passage à travers la filière N° A 021. Le refroidissement se fait dans les mêmes conditions que pour la série de référence. Pour cela, chaque émulsion est agitée jusqu'à complet refroidissement avec un agitateur à turbine du type centripète pendant trente minutes.

2.4-2.2) Homogénéisateur à ultra-sons (2). Les émulsions "primaires" obtenues sont introduites dans l'une des deux cuves de l'appareil à ultra-sons. Chaque émulsion subit deux passages par transfert d'une cuve à l'autre. Le refroidissement est effectué dans les mêmes conditions que pour la série de référence.

2.4-2.3) Moulin colloïdal (3). L'expérience a été faite en réglant l'écartement rotor/stator à une valeur qui correspond à

(1) Machine à homogénéiser et à émulsionner ALM type Labo - AUGUSTE et DES MOUTIS : 37, rue Saint-Blaise - PARIS (20ème)

(2) Homogénéisateur MINISONIC
S.A.R.L. CURRIZI : 5, rue d'Artois - PARIS (8ème).

(3) Moulin colloïdal type M20 G Premier Colloïd Mill - type 84
Ets ATR : 10 Square du Thimerais - PARIS (17ème).

quelques microns. La quantité à préparer pour chaque émulsion étant obligatoirement élevée pour éviter une grande introduction d'air, trois émulsions seulement ont été préparées dans cette expérience : celles à HLB 7 , 8,5 et 10.

Les résultats les plus intéressants pour les trois homogénéisateurs sont représentés dans la figure n° 46.

La valeur du HLB critique est la même (8,5) qu'avec l'appareillage de référence.

Les caractères de l'émulsion obtenue au HLB critique ne sont pas modifiés dans le cas de l'homogénéisateur à filière. En revanche avec les deux autres appareils l'émulsion préparée à HLB 8,5 est légèrement moins stable. Cette différence paraît due à une certaine incorporation d'air au cours de la fabrication.

Les caractères des émulsions obtenues aux autres HLB sont nettement plus modifiés par l'utilisation des homogénéisateurs.

La taille des particules est nettement diminuée. Ainsi avec l'homogénéisateur à filière quatre émulsions présentent le vide optique (HLB 8,5 , 9 , 9,5 , 10)(figure n° 47).

La viscosité est augmentée en particulier pour les émulsions préparées aux HLB supérieurs à 8,5. Cette augmentation peut être due au fait que les émulsions obtenues ont une taille de particules plus homogène.

La stabilité des diverses émulsions, en revanche, tant à la centrifugation qu'à la chaleur n'est pas modifiée d'une façon très appréciable.

Dans l'ensemble ces résultats sont en accord avec ceux exposés dans les travaux antérieurs.

Au total, il apparaît assez nettement que l'appareillage utilisé n'a qu'une influence très limitée sur les caractères des émulsions notamment sur la taille des particules et la stabilité.

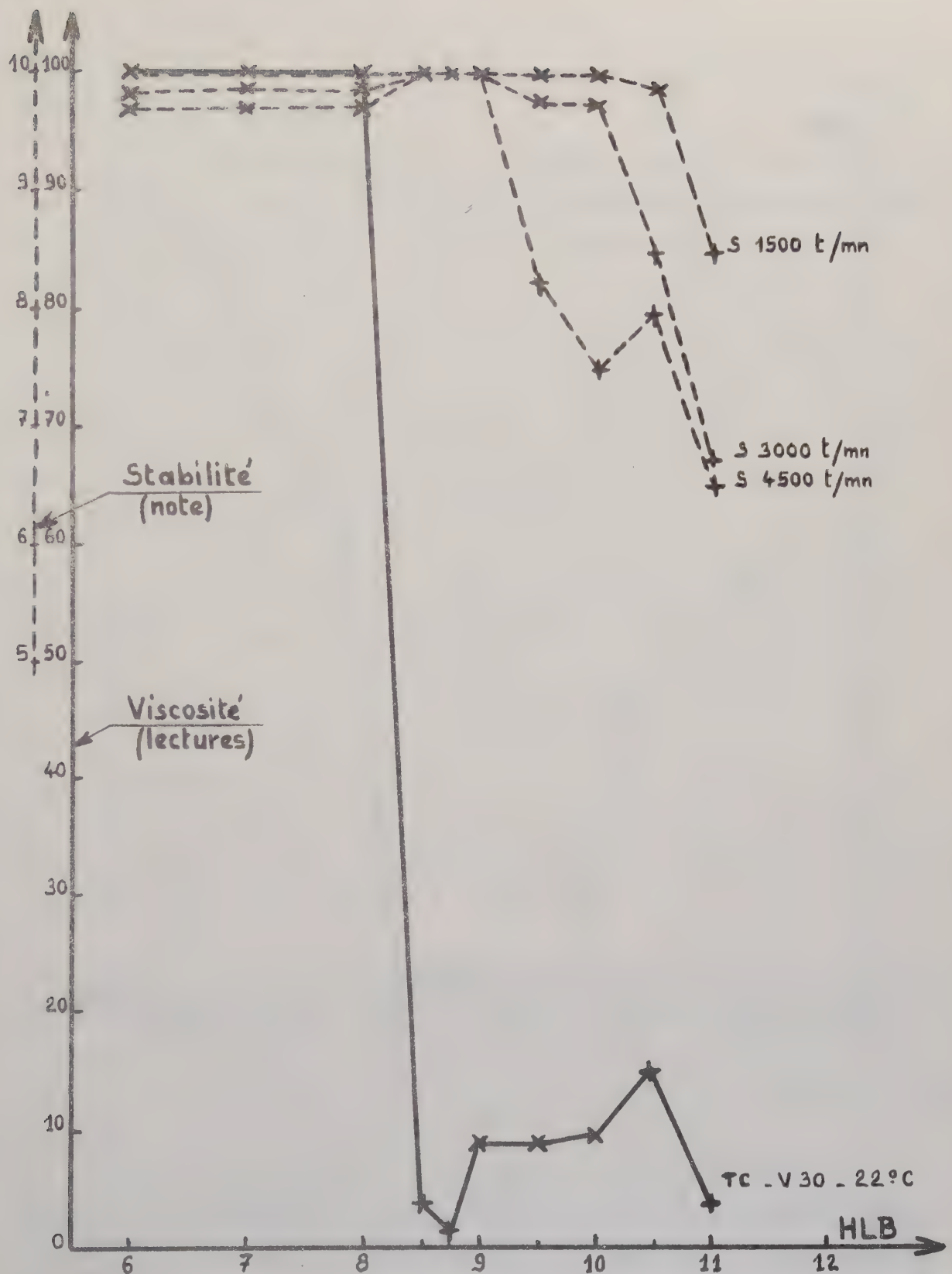


Figure n° 46 : Stabilité à la centrifugation et viscosité des émulsions en fonction du HLB. Etude de l'appareillage : homogénéisateur à filière.

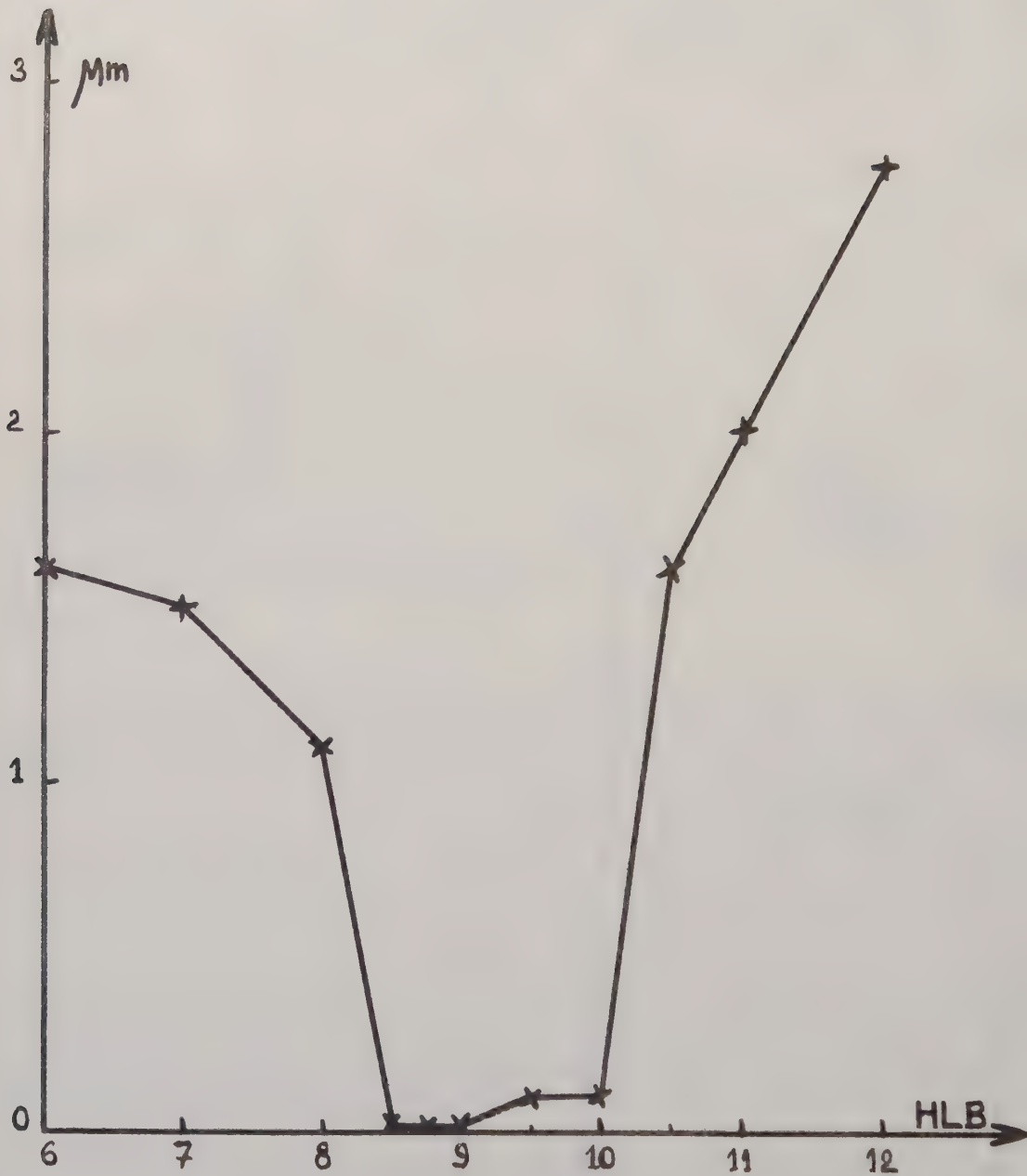


Figure n° 47 : Taille des particules des émulsions en fonction du HLB. Etude de l'influence de l'appareillage : homogénéisateur à filière.

Cette constatation est particulièrement nette pour l'émulsion obtenue au HLB critique.

Un tel résultat est parfaitement logique considérant que l'énergie mise en jeu par les procédés mécaniques est toujours de beaucoup supérieure au travail théoriquement nécessaire pour augmenter l'interface.

Au niveau du HLB critique la tension interfaciale est probablement très faible et le travail à fournir est relativement peu important. Dans ces conditions l'énergie fournie par l'agitation utilisée dans le mode opératoire de référence est plus que suffisante et la taille des particules n'est nullement modifiée par un apport supplémentaire d'énergie.

Aux autres HLB la tension interfaciale est sans doute plus élevée et les appareils les plus efficaces (homogénéisateurs) permettent de réduire sensiblement la taille des particules.

2.5) Influence du mode de refroidissement

Deux facteurs ont été étudiés : la vitesse à laquelle est réalisé le refroidissement et la durée d'agitation pendant le refroidissement. Les expériences ont été faites sur des émulsions préparées aux HLB 7 , 8 , 10.

2.5-1) Vitesse de refroidissement. Trois séries d'émulsions ont été préparées en faisant appel à trois procédés de refroidissement différents. Dans les trois cas les émulsions ont été agitées jusqu'à ce que leur température atteigne 25°C mais celle-ci a été atteinte en un temps plus ou moins long.

15 minutes : Par rapport au mode opératoire de référence la vitesse de refroidissement a été accélérée en mettant la glace dans le bain réfrigérant dès le début de l'agitation (1).

(1) Dans le mode opératoire de référence la glace est ajoutée après 15 minutes d'agitation. Dans ces conditions les émulsions atteignent 25°C ⁺ 1 en trente minutes.

1 heure : La glace est introduite dans le bain réfrigérant 45 minutes après le début de l'agitation.

2 heures : L'addition de glace est supprimée. Le refroidissement est effectué dans l'eau seule.

Les résultats sont reproduits dans la figure n° 48

L'influence de la vitesse à laquelle est effectué le refroidissement paraît assez négligeable. La valeur du HLB critique n'est pas modifiée et les caractères des émulsions obtenues sont pratiquement inchangés.

2.5-2) Durée d'agitation pendant le refroidissement. Le deuxième type d'expérience a été réalisé aux mêmes HLB en faisant varier la durée d'agitation pendant le refroidissement. Toutes les émulsions sont refroidies jusqu'à 25°C en 2 heures (ce qui est réalisé en supprimant l'addition de glace) mais l'agitation est poursuivie pendant un temps variable au cours de ce refroidissement. Les temps d'agitation ont été successivement de 10 , 20 , 30 et 120 minutes.

Les résultats obtenus lors de ces quatre expériences montrent essentiellement qu'il est très important que l'agitation soit poursuivie jusqu'à complet refroidissement.

La valeur du HLB critique est plus difficile à définir lorsque le temps d'agitation est inférieur à 120 minutes car la dispersion de l'émulsion obtenue à 8,5 est moins fine que dans la série de référence.

Les caractères de l'émulsion obtenue à HLB 8,5 ne sont ceux trouvés habituellement que si l'agitation est faite pendant deux heures, c'est-à-dire jusqu'à ce que la température de l'émulsion soit de 25°C $\pm$ 1.

Le vide optique et la fluidité maximale ne sont atteints qu'à cette condition.

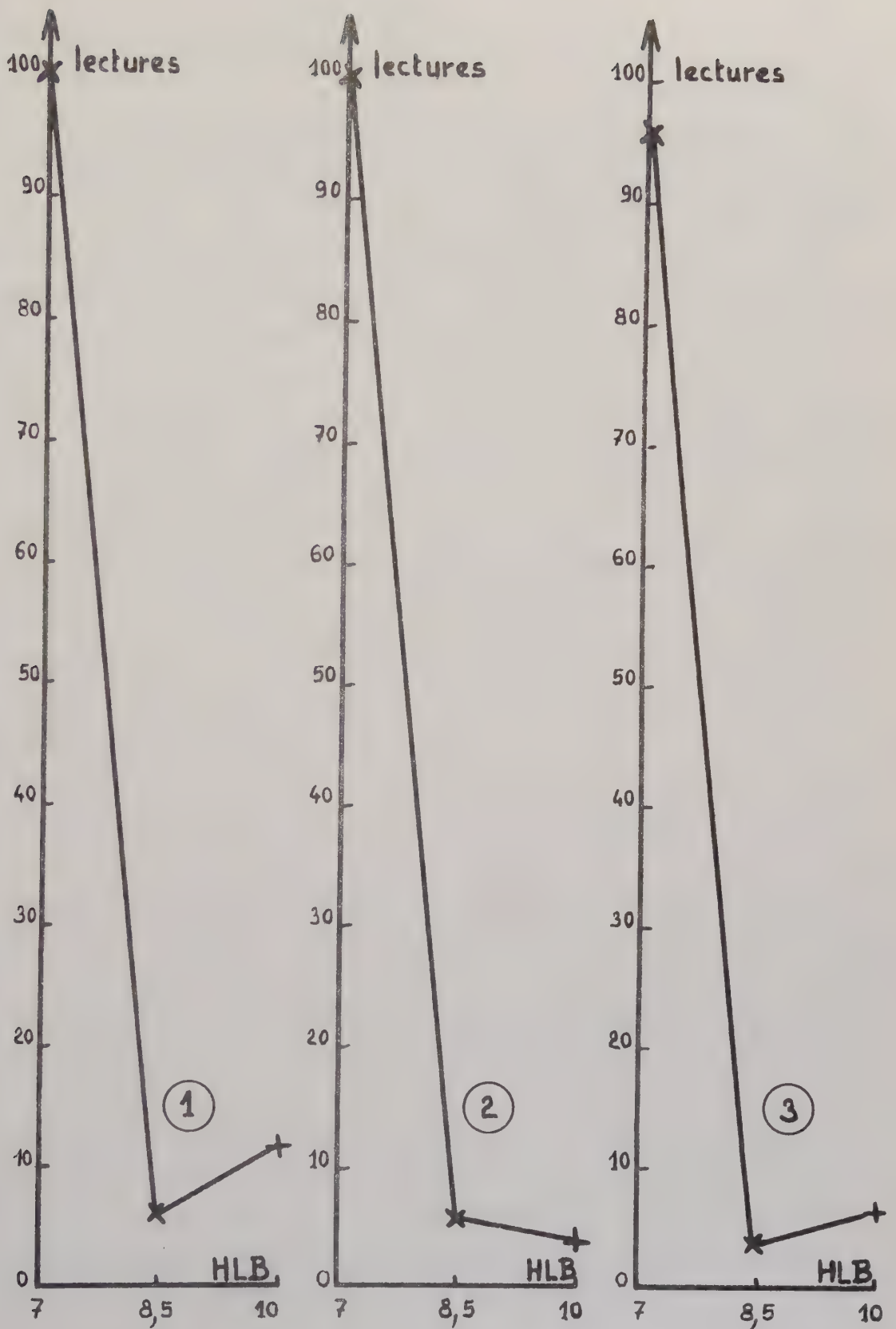


Figure n° 48 : Viscosité des émulsions en fonction du HLB. Etude de l'influence de la vitesse de refroidissement : refroidissement en 15(1), 60(2) et 120 minutes TC V 30 25°C.

Les caractères des autres émulsions sont également influencés. A HLB 7 un temps d'agitation insuffisant entraîne une augmentation de la taille des particules et de la viscosité. A HLB 10 l'émulsion est moins homogène lorsque l'agitation n'est pas poursuivie jusqu'à 25°C.

Au total il apparaît ainsi, que la vitesse de refroidissement n'a que peu d'incidence. L'essentiel est en fait que l'agitation, donc l'apport d'énergie, soit poursuivie jusqu'à refroidissement complet. Ces résultats sont à rapprocher de ceux de BOYLAN (160) signalés dans les travaux antérieurs et sont en accord aussi avec ceux de MORTON SCOTT qui, nous l'avons vu, préconise pour la préparation de certaines émulsions un refroidissement rapide ("shock cooling") par nébulisation. Dans ses expériences l'énergie est apportée par la turbine du nébuliseur (170).

CONCLUSION

Les travaux qui viennent d'être décrits représentent une étude systématique et complète de l'influence du mode de fabrication des émulsions sur la valeur du HLB critique d'une huile et sur les principaux caractères (taille des particules, viscosité, stabilité) des émulsions obtenues à différents HLB. Aucune étude aussi systématique, n'avait été faite jusqu'à présent, de l'influence du mode de préparation sur les propriétés des émulsions réalisées au HLB critique et aux différents HLB.

Des résultats obtenus il ressort un certain nombre de conclusions importantes :

1.- La valeur du HLB critique de l'huile étudiée (huile de vaseline épaisse) est peu influencée par le mode de fabrication des émulsions. Il est égal à 8,5 quelles que soient les conditions opératoires. Les seuls facteurs importants sont la température de fabrication des émulsions et l'obligation de maintenir une agitation pendant le refroidissement.

2.- Les caractères des émulsions obtenues aux différents HLB sont plus ou moins affectés selon les facteurs étudiés.

- Le mode d'introduction des constituants (émulsionnants, eau, huile) a relativement peu d'influence. Cette constatation est en accord avec les résultats de nombreux auteurs. Elle est en contradiction apparente avec ceux de LIN mais il suffit de considérer la vitesse de migration des surfactifs pour trouver une explication satisfaisante.

- L'appareillage utilisé pour l'agitation des émulsions ne modifie pratiquement pas les caractères de l'émulsion obtenue au HLB critique. Il a, en revanche, une certaine influence sur celles préparées aux autres HLB. C'est ainsi que l'utilisation de grandes vitesses d'agitation ou l'emploi d'homogénéisateurs

permettent de réduire la taille des particules. Toutefois de l'air pouvant être introduit et le rayon des particules pouvant devenir inférieur au rayon théorique, la stabilité des émulsions n'est pas pour autant obligatoirement augmentée.

Cette constatation est conforme à ce qui pouvait être attendu. L'énergie apportée par l'agitation mécanique lors de la préparation des émulsions est le plus souvent de beaucoup supérieure au travail nécessaire pour augmenter l'interface. Dans ces conditions il est logique qu'au delà d'un certain seuil un apport supplémentaire d'énergie n'ait que peu d'influence.

- La température de fabrication a une importance capitale. Avec l'huile de vaseline épaisse et les surfactifs utilisés (BRIJ 52 et 56) son influence est particulièrement nette sur l'émulsion obtenue à HLB 8,5.

- La taille des particules diminue lorsque la température de fabrication est augmentée. Comprise entre 2 et 3 μ lorsque l'émulsion est préparée à 40°C elle devient inférieure à 0,5 μ lorsque la température dépasse 60°C.

- La viscosité varie dans le même sens et chute brusquement lorsque la température est supérieure à 60°C.

- La stabilité (à la centrifugation) est apparemment moins influencée. Toutefois celle des émulsions obtenues à température inférieure à 60°C n'est assurée que par leur forte viscosité.

L'importance de la température de fabrication sur les caractères des émulsions est liée à son influence sur la tension interfaciale, sur la solubilité des différentes phases en présence, notamment celle des surfactifs et à l'importance des facteurs énergétiques dans les différentes étapes de l'émulsification. Sur le plan particulier de la dissolution des surfactifs il apparaît plus précisément que la température de fabrication doit être obligatoirement supérieure au point de KRAFFT des surfactifs utilisés.

.. Les conditions selon lesquelles le refroidissement des émulsions est effectué ont également une grande importance. Pour obtenir une taille de particules minimale il est absolument nécessaire de maintenir l'agitation jusqu'à complet refroidissement.

..-

Chapitre : III

I N F L U E N C E D E L A
C O N C E N T R A T I O N E N E M U L S I O N N A N T S
E T E N P H A S E H U I L E U S E

Les résultats décrits dans le précédent chapitre tendent à prouver que le HLB critique d'une huile est peu influencé par le mode de fabrication des émulsions.

Lorsque les émulsions sont préparées avec une quantité donnée d'huile et d'émulsifiants le HLB critique paraît être constant quel que soit le mode opératoire utilisé pour la préparation. Les seuls facteurs ayant une influence significative sont la température qui doit être supérieure à un minimum et le temps d'agitation. Celui-ci doit être poursuivi jusqu'à complet refroidissement.

Les recherches décrites dans le présent chapitre sont consacrées à l'étude de l'influence de la concentration en émulsifiants et de la concentration en phase huileuse, sur la valeur du HLB critique et sur les caractères des émulsions obtenues aux différents HLB.

Au cours de ce travail, vingt huit séries de 10 émulsions ont été réalisées. Chaque série diffère des autres par la proportion d'émulsifiants ou de phase huileuse.

A l'intérieur d'une même série les émulsions ne diffèrent entre elles que par le HLB du mélange d'émulsifiants.

TRAVAUX ANTERIEURS

Peu de travaux systématiques ont été faits pour déterminer l'influence de la concentration en émulsifiants et en phase huileuse sur la valeur du HLB critique.

GRIFFIN (81), lors de ses études sur le HLB et le HLB critique n'a pratiquement accordé aucune influence au taux d'émulsifiants. Il semble que selon lui le HLB critique soit indépendant de la concentration en surfactifs.

De nombreuses recherches, en revanche, ont été consacrées à l'étude de l'influence de la concentration en émulsifiants et en phase huileuse sur les principales caractéristiques des émulsions.

LANGEVIN (173) est un des premiers auteurs à s'être intéressé à ce problème. Travaillant avec des huiles végétales ou animales, cet auteur prépare un certain nombre d'émulsions différant par la concentration en émulsifiants ou en phase huileuse. Le test essentiel effectué est la mesure de la taille des particules.

Les résultats obtenus permettent à LANGEVIN de noter qu'une augmentation de la concentration en émulsifiants diminue la taille des particules dispersées. De plus, il existe une quantité optimale de phase huileuse pour laquelle les particules sont les plus fines.

WILSON et PARKE (174) ont étudié l'action de la concentration des émulsifiants sur la taille des particules et sur la viscosité des émulsions. La phase huileuse étudiée est le benzène (70) et celui-ci est émulsionné avec de l'eau (30) en présence d'oléate de sodium. La concentration de ce surfactif préparé in situ croît de 0,1 à 10 %. Les émulsions sont agitées manuellement ou homogénéisées pendant cinq minutes.

Les contrôles réalisés quelques jours après la fabrication sont la mesure de la viscosité avec un viscosimètre type OSTWALD et la détermination de la taille des particules.

Pour les concentrations très faibles en émulsifiants les émulsions obtenues sont fluides et instables. Pour des concentrations plus élevées, en revanche, la viscosité croît. La taille des particules dispersées diminue avec le taux d'émulsifiants.

TOMS (175) a étudié l'influence, à la fois, de la nature de la phase huileuse et des émulsifiants, et celle de leur concentration sur la viscosité des émulsions. Celles-ci sont obtenues en introduisant l'émulsifiant dans la phase huileuse, puis sont homogénéisées pendant cinq minutes.

Le contrôle des émulsions est effectué vingt quatre heures après leur fabrication. Il consiste en une mesure de la viscosité à l'aide d'un viscosimètre en U.

Les résultats permettent à l'auteur d'observer qu'une augmentation d'émulsifiants (de 0,001 à 0,002 mol. pour 100 cc d'émulsion) entraîne dans la plupart des cas une augmentation de viscosité. L'importance de cette augmentation varie à la fois avec la nature de la phase interne et avec celle de l'émulsifiant.

HADGRAFT (176) lors d'un travail pour comparer l'efficacité de différents émulsifiants non-ioniques a étudié l'influence de différentes concentrations d'émulsifiants et de phases dispersées sur la stabilité des émulsions.

Pour cette étude, l'huile de vaseline ou l'huile d'arachide sont émulsionnées à la concentration de 50 % avec différentes concentrations (1, 2 ou 3 %) d'éthers de P.E.G. mélangés ou non avec des alcools gras. Les émulsions obtenues en introduisant chaque émulsifiant dans son solvant préférentiel sont réalisées soit par agitation, soit par homogénéisation.

Les résultats obtenus permettent à l'auteur de noter (examen visuel du taux de séparation des phases un mois après

la fabrication), que seules sont stables les émulsions contenant 3 % d'éther de P.E.G.

Aux concentrations inférieures, 1 et 2 %, les émulsions sont nettement instables. En outre, il existe une quantité d'huile optimale à émulsionner, et cette quantité varie avec le nombre de groupements oxyde d'éthylène.

RICHARDS et WHITTET (177) ont recherché l'émulsion la plus stable pouvant être obtenue avec différents mélanges d'émulsionnants.

Les phases huileuses étudiées (huile de vaseline et huile d'arachide) sont chacune émulsionnées, en quantité variable (30 ou 70 %) avec de l'eau, en présence d'un mélange de dérivés du sorbitanne polyoxyéthylénés et non polyoxyéthylénés (10 à 20 % par rapport à la phase huileuse).

Les émulsions sont préparées en introduisant les émulsionnants dans la phase huileuse.

Les contrôles des émulsions, effectués un mois après leur fabrication, sont essentiellement visuels, et portent sur les taux de séparation de phase et sur la taille des particules. Outre les influences, dues à la nature même de la phase huileuse et à celle des émulsionnants, les auteurs notent une augmentation de la stabilité avec une augmentation de la concentration en émulsionnants.

RIEGELMAN et PICHON (178) commentent les résultats obtenus par HADGRAFT, RICHARDS et WHITTET concernant l'influence des émulsionnants et en particulier leur concentration ; ils pensent que la plupart des émulsions contiennent beaucoup plus d'émulsionnants que la quantité nécessaire pour couvrir l'interface. L'excès est alors expulsé dans la phase continue sous forme de micelles. Dans le cas des éthers de sorbitanne polyoxyéthylénés étudiés, l'émulsionnant hydrophile formerait d'importantes micelles dans lesquelles l'émulsionnant lipophile serait solubilisé.

Ces complexes constitués de micelles et du film condensé formeraient une série de ponts qui expliqueraient le caractère non-newtonien, de la forte viscosité et, par conséquent, la stabilité des émulsions obtenues avec de fortes concentrations d'émulsionnants.

Lors de nombreux travaux sur la viscosité des émulsions SHERMAN (179) a montré que celle-ci était modifiée par la concentration des émulsionnants. Dans la plupart des cas, une augmentation de la teneur en émulsionnants provoque une augmentation de viscosité. Cette augmentation pourrait s'expliquer entre autre par l'augmentation d'énergie d'interaction entre les particules devenues plus petites ; par le changement de solubilité des émulsionnants dans le liquide dispersant et dans le liquide dispersé ; par la formation de micelles ; par l'épaisseur du film adsorbé et par le type d'émulsion formée. En effet, SHERMAN montre en outre que selon la concentration en émulsionnants une émulsion peut changer de sens, la concentration en émulsionnants ayant une grande influence sur le volume de la phase dispersée pour lequel se produit l'inversion.

AXON (180) a surtout étudié l'action de la concentration des différents constituants d'une émulsion sur la viscosité. Différentes émulsions d'huile de vaseline sont préparées en présence de concentrations variables de laurylsulfate de sodium, d'alcool cétylique et de bentonite.

Les principales déterminations sont les mesures de la viscosité plastique et seuil d'écoulement (viscosimètre à mobile tournant).

Les résultats obtenus permettent à AXON de noter que la viscosité plastique est directement proportionnelle au taux de bentonite, de laurylsulfate de sodium et de phase huileuse, mais augmente d'une façon exponentielle avec la teneur en alcool cétylique.

Le seuil d'écoulement est également modifié par une augmentation du taux des constituants et dans l'ensemble à partir

d'une certaine concentration, il augmente d'une façon exponentielle avec une augmentation de la concentration en constituants.

VOLD et GROOT (134), ont étudié la stabilité d'une émulsion par ultracentrifugation. La phase huileuse est une huile minérale émulsionnée avec différentes quantités de dodécylsulfate de sodium.

Les résultats permettent aux auteurs de noter qu'il y a augmentation de la stabilité avec augmentation du taux d'émulsionnants jusqu'à ce que celui-ci ait atteint la concentration micellaire critique. Pour des concentrations plus fortes le taux de séparation de phases est indépendant de la concentration initiale. Toutefois, ce n'est pas la concentration initiale de l'émulsionnant qui est significative, mais la concentration à l'équilibre dans la phase aqueuse et l'adsorption à l'interface.

REHFELD (133) a étudié d'une façon à peu près semblable la stabilité d'une émulsion à l'ultracentrifugation, avec les mêmes émulsionnants en quantités croissantes mais avec le benzène comme phase huileuse.

Après contrôle du taux de séparation de phases, il note que le taux d'huile séparée est relié d'une façon linéaire au logarithme de la concentration en émulsionnants, avec une discontinuité au niveau de la C.M.C. A ce point, la compacité des molécules à l'interface atteint un maximum, entraînant une stabilité maximale.

ROWE (181) a essentiellement étudié l'influence de la concentration des émulsionnants sur la taille des particules des émulsions. Cette étude est réalisée avec une huile minérale émulsionnée soit avec du dodécylsulfate de sodium, soit avec du tween 80. La concentration de ces émulsionnants varie de 0 à 5 %.

Les émulsions sont contrôlées pendant une période de deux ans ; les principaux essais effectués sont la détermination de la taille des particules à l'aide d'un compteur électronique et la détermination du taux de séparation de phases par observation visuelle.

Les résultats obtenus permettent à ROWE de noter qu'il existe une concentration minimale d'émulsifiants nécessaire pour que les émulsions obtenues soient stables.

Ce minimum proche de la concentration micellaire critique pour le dodécylsulfate de sodium, n'est pas net pour le tween. De toutes façons avec les deux émulsifiants une augmentation de la concentration entraîne une réduction de la taille des particules dispersées et augmente la stabilité des émulsions. L'augmentation d'activité des émulsifiants serait une fonction logarithmique de la concentration.

HAMILL et PETERSEN (182) ont étudié lors d'un premier travail, l'influence de la concentration en émulsifiants sur la viscosité interfaciale d'un système non-aqueux. Les solvants utilisés sont la glycérine (60) et l'huile d'olive (40). L'émulsifiant est obtenu in situ, par addition d'ammoniac ou de 2-amino 2-méthyl 1.3. propane-diol. La viscosité interfaciale mesurée à l'aide de l'appareil de DAVIES et MAYERS (183) augmente avec la concentration en émulsifiants.

Dans un deuxième travail, HAMILL et PETERSEN (184) ont plus particulièrement étudié l'influence de la concentration des émulsifiants (et du vieillissement) sur la taille des particules et la viscosité même d'une émulsion.

Les matières premières et leur concentration sont identiques à celle de la première étude.

Les émulsions conservées à la température du laboratoire sont contrôlées à intervalles réguliers pendant deux mois. La taille des particules est déterminée à l'aide de microphotographies prises avec un microscope à contraste de phases et les mesures de viscosité sont faites avec un viscosimètre BROOKFIELD. Les résultats obtenus tendent à prouver qu'une augmentation de la concentration des émulsifiants donne des tailles de particules plus petites et une dispersion plus faible. La viscosité est augmentée à partir d'un certain taux d'émulsifiants. Les produits ont un comportement non-newtonien, et ont tendance à être plus ou moins thixotropes.

TALMAN, DAVIES et ROWAN (185) ont étudié plus particulièrement l'influence de la concentration d'émulsifiants hydrophiles sur la viscosité d'émulsions contenant des alcools gras.

La phase huileuse est de l'huile de vaseline (50%) émulsionnée avec des émulsifiants hydrophiles non-ioniques ou ioniques, en présence d'alcool laurylique, oléylique et **cétostéarylique**. Lorsque la concentration des dérivés hydrophiles augmente de 0,5 à 5 % la viscosité augmente, et d'autant plus que la quantité d'alcools gras est importante. Toutefois, selon ces auteurs, l'obtention d'émulsions à viscosité élevée n'est possible que s'il y a migration du surfactif lipophile dans la phase continue. Il y a alors interaction entre le surfactif lipophile et le surfactif hydrophile et il apparaît un réseau à structure de gel.

RIMLINGER (186) au cours de recherches très intéressantes avec une huile de vaseline et des éthers cétyliques polyoxyéthylénés a étudié l'influence de la quantité d'huile sur la taille des particules des émulsions préparées à différents HLB.

L'ensemble des résultats obtenus montre qu'il y a pour chaque HLB un taux optimal d'huile à utiliser. Au niveau des bas HLB la taille des particules est plus faible quand la quantité d'huile est importante. Au niveau des HLB élevés elle est au contraire plus petite en présence d'une faible quantité d'huile.

Selon RIMLINGER la proportion d'eau a peu d'influence sauf pour de grandes dilutions.

TRAVAUX PERSONNELS

I - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN EMULSIONNANTS

1 - PARTIE EXPERIMENTALE

1.1) Formulation

L'étude est réalisée en conservant le même pourcentage de phase huileuse que dans la formule de référence (page 162) mais en faisant varier le taux des émulsionnants de 1 à 20 % par rapport à l'émulsion totale, selon la formule (187) :

Huile de vaseline	100 g	20 %
Surfactif lipophile	x g	{ 1 à 20 %
Surfactif hydrophile	(5-x)g à (100-x)g	
Eau déminéralisée	395 g à 300 g	

Le volume total de l'émulsion est maintenu constant en faisant varier la proportion d'eau de 60 à 79 % (tableau n° 20), (page 237).

Dans chaque série, correspondant à une concentration donnée d'émulsionnants, 10 émulsions ont été réalisées en faisant varier x dans la formule générale de façon à obtenir des émulsions aux HLB : 6 , 7 , 8 , 8,5 , 9 , 9,5 , 10 , 10,5 , 11 et 12.

- Une première étude a été faite avec les émulsionnants de la série de référence, les BRIJ 52 et 56 (éthers cétyliques polyoxyéthylénés) qui sont des surfactifs de consistance solide.

- Une deuxième étude a été réalisée avec des émulsionnants de consistance liquide, les BRIJ 92 et 96 (éthers oléyliques polyoxyéthylénés).

1.2) Contrôles

Pour chaque série les critères d'appréciation sont ceux décrits page 164.

S E R I E S										
1	2	3	4	5 (1)	6	7	8	9	10	
Huile de vaseline :										
En grammes	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
En %	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
Emulsionnants :										
En grammes	5	10	15	20	25	30	40	50	75	100
En % par rapport à la phase huileuse	5	10	15	20	25	30	40	50	75	100
En % par rapport à la l'émulsion totale ..	1	2	3	4	5	6	8	10	15	20
Eau :										
En grammes	395	390	385	380	375	370	360	350	325	300
(1) Série de référence.										

Tableau n° 20

Pourcentage en émulsionnants des différentes séries

Ainsi à l'intérieur de chaque série ont été déterminées :

- la valeur du HLB critique,
- les caractéristiques de l'émulsion obtenue à ce HLB,
- les propriétés des émulsions obtenues de part et d'autre de cette valeur.

2 - EXPOSE DES RESULTATS

2.1) Surfactifs de consistance solide :

Alcools cétyliques polyoxyéthylénés (BRIJ 52 et 56).

2.1-1) Aspect macroscopique

Les émulsions des différentes séries présentent des caractères macroscopiques dont l'essentiel est indiqué schématiquement dans la figure n° 49.

L'examen de ces caractères permet déjà de faire deux remarques importantes :

- La succession des trois groupes d'émulsions observées dans la série de référence contenant 5 % d'émulsifiants (émulsions de viscosité élevée, émulsions fluides stables, émulsions fluides instables par crémage), n'existe qu'entre 3 et 6 % d'émulsifiants.

- Pour des concentrations inférieures la plupart des émulsions sont instables. A 1 % aucune émulsion fluide et stable n'est obtenue. A 2 % une telle émulsion n'est obtenue qu'à HLB 7.

Pour des concentrations plus élevées trois remarques peuvent être faites :

- La zone des émulsions blanches à viscosité élevée (crèmes) prend de plus en plus d'importance et s'étend vers des HLB de plus en plus élevés (jusqu'à HLB 9,5 avec 20 % d'émulsifiants).

- Les émulsions fluides sont remplacées par des préparations qui pour 8 et 10 % d'émulsifiants ont une viscosité élevée, sont plus ou moins translucides et présentent de nets reflets bleutés. Aux concentrations de 15 et 20 % d'émulsion-

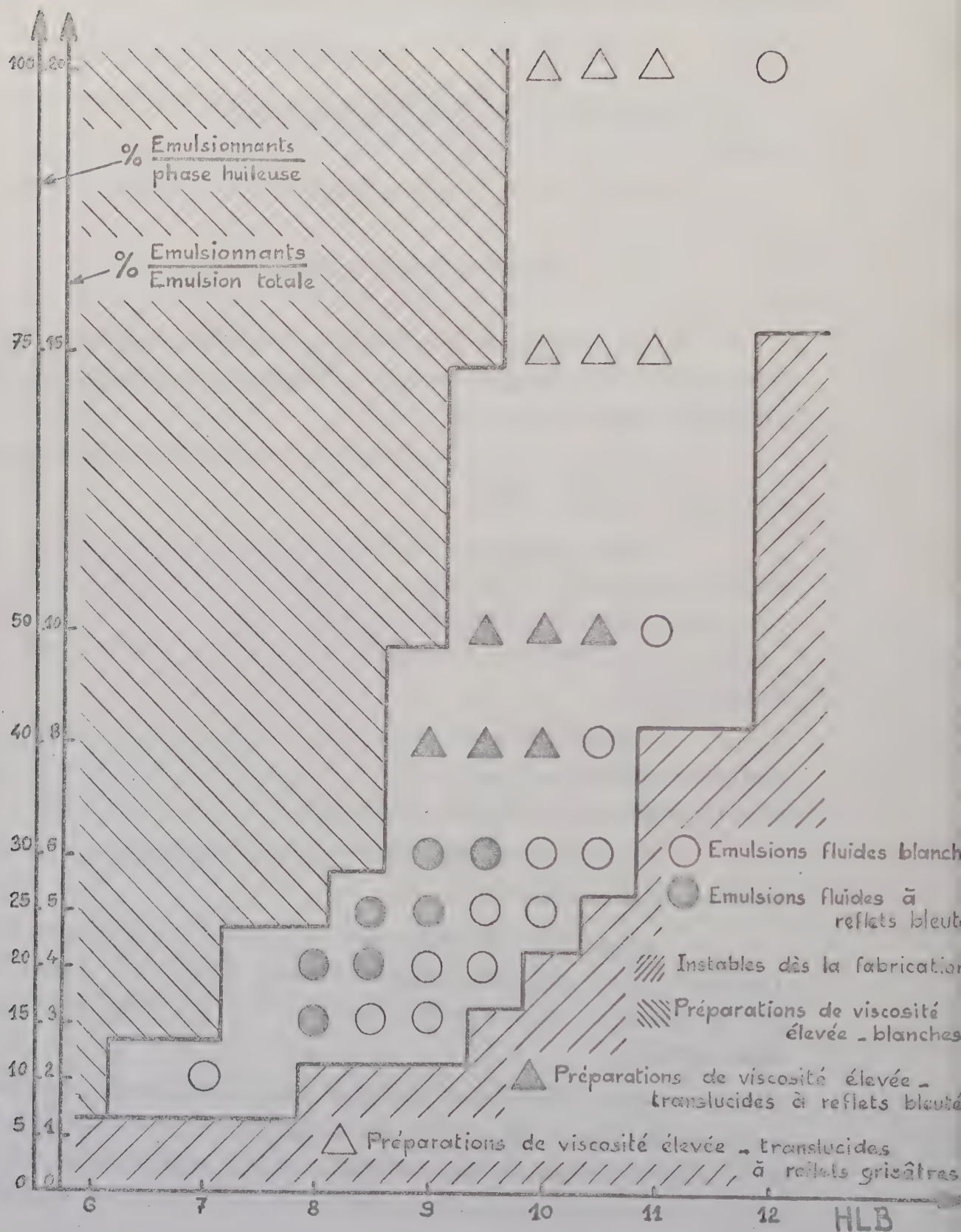


Figure n° 49 : Aspect macroscopique des émulsions en fonction du HLB. Etude de l'influence de la concentration en émulsionnants : Huile de vaseline : 20 % - BRIJ 52 et BRIJ 56 : 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 15 et 20 %.

nants les produits obtenus sont également des préparations de consistance élevée et translucides mais d'aspect grisâtre

- Le déplacement progressif de la zone des émulsions fluides à reflets bleutés très nets sur la figure n° 49 laisse penser que le HLB critique croît de HLB 8 pour une concentration de 3 %, à HLB 9,5 pour une concentration de 6 %.

Les autres déterminations (stabilité à la centrifugation, viscosité, taille des particules) permettent de préciser les indications fournies par l'examen macroscopique.

2.1-2) Stabilité à la centrifugation

Lors de l'étude de l'influence de la concentration en émulsionnants la stabilité des préparations obtenues n'a été testée que par centrifugation.

Il est possible de faire deux constatations :

- les résultats confirment et précisent le déplacement du HLB critique vers les HLB élevés lorsque la concentration en émulsionnants croît.

Avec 4 % d'émulsionnants (figure n° 50) l'émulsion fluide la plus stable est au HLB 8. Pour 5 % (figure n° 51) elle est à HLB 8,5 et pour 6 % (figure n° 52) au HLB 9,5.

- le nombre d'émulsions stables dans chaque série augmente avec la concentration en émulsionnants.

Aux faibles concentrations 1, 2 et 3 % aucune émulsion ne résiste à une centrifugation de 4.500 tours/minute (exceptée à 3 % la crème obtenue à HLB 7).

A 6 %, en revanche, les dix émulsions de la série sont stables dans les mêmes conditions. Au delà de 6 %, c'est-à-dire au delà du domaine des émulsions vraies les préparations obtenues sont également très stables à la centrifugation.

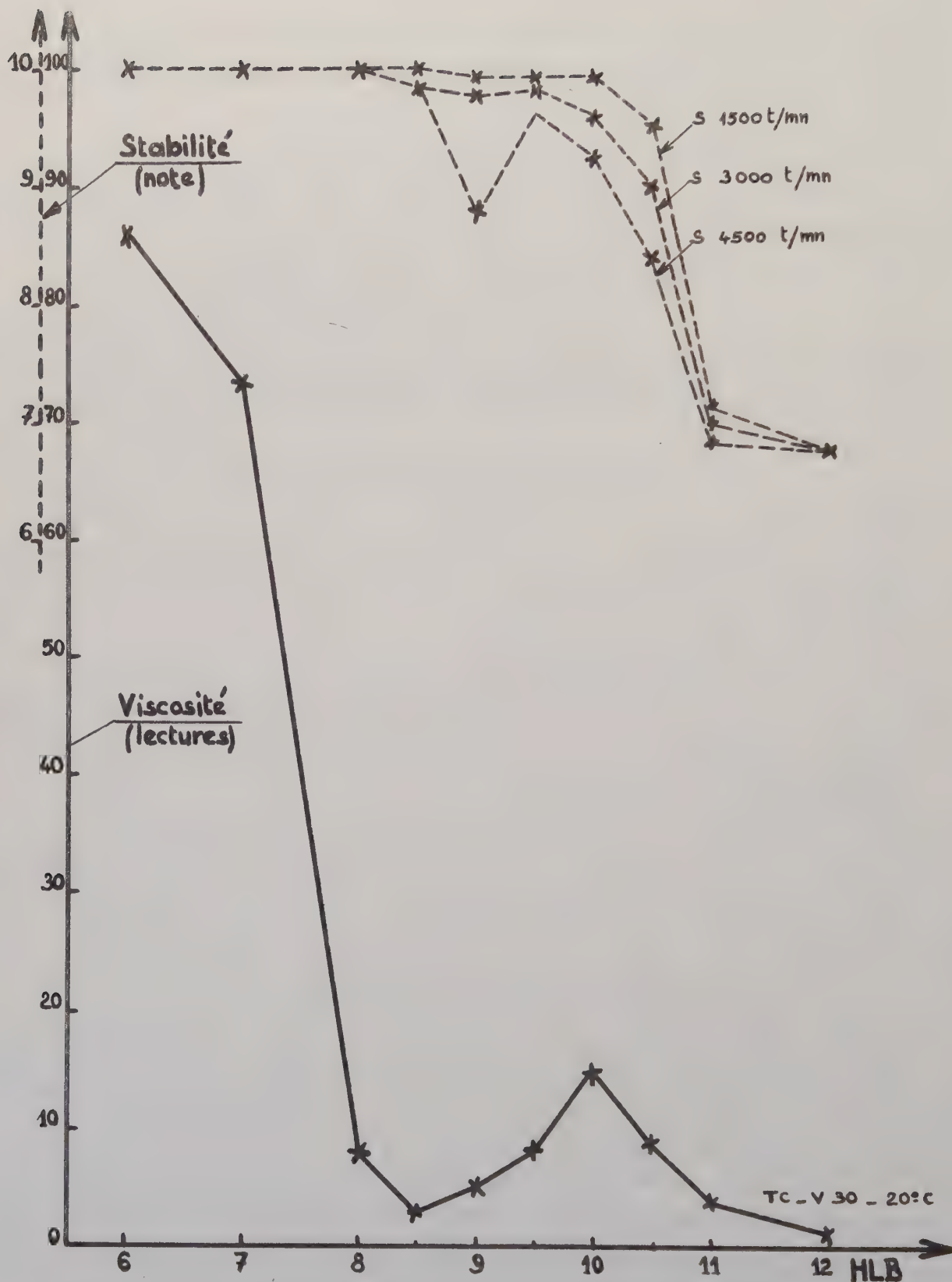


Figure n° 50 : Viscosité et stabilité à la centrifugation des émulsions en fonction du HLB. Etude de l'influence de la concentration en émulsionnants : Huile de vaseline : 20 % - BRIJ 52 et BRIJ 56 : 4 %.

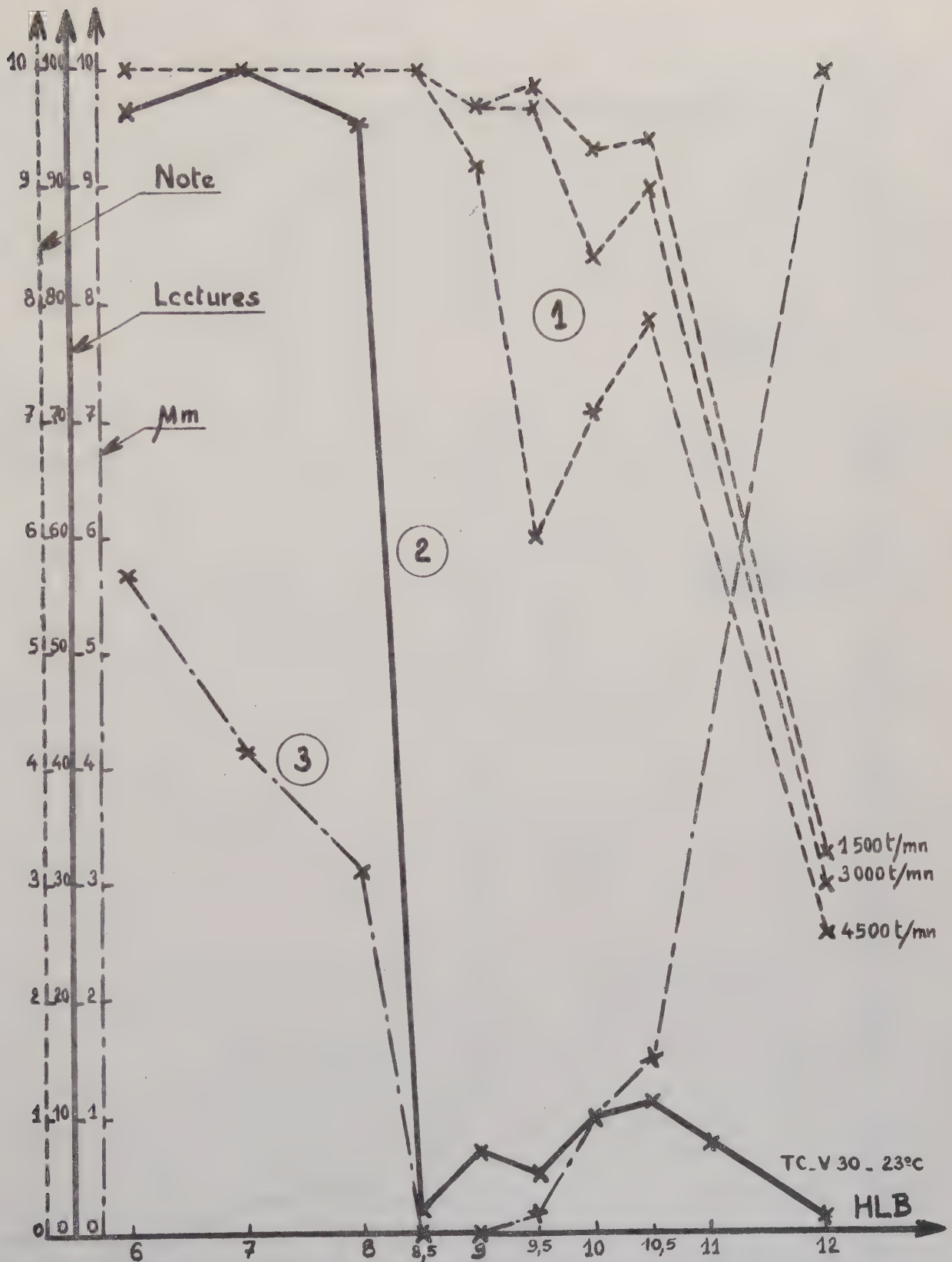


Figure n° 51 : Taille des particules, viscosité et stabilité à la centrifugation des émulsions en fonction du HLB
 Etude de l'influence de la concentration en émulsionnants :
 Huile de vaseline : 20 % - BRIJ 52 et BRIJ 56 : 5 %.

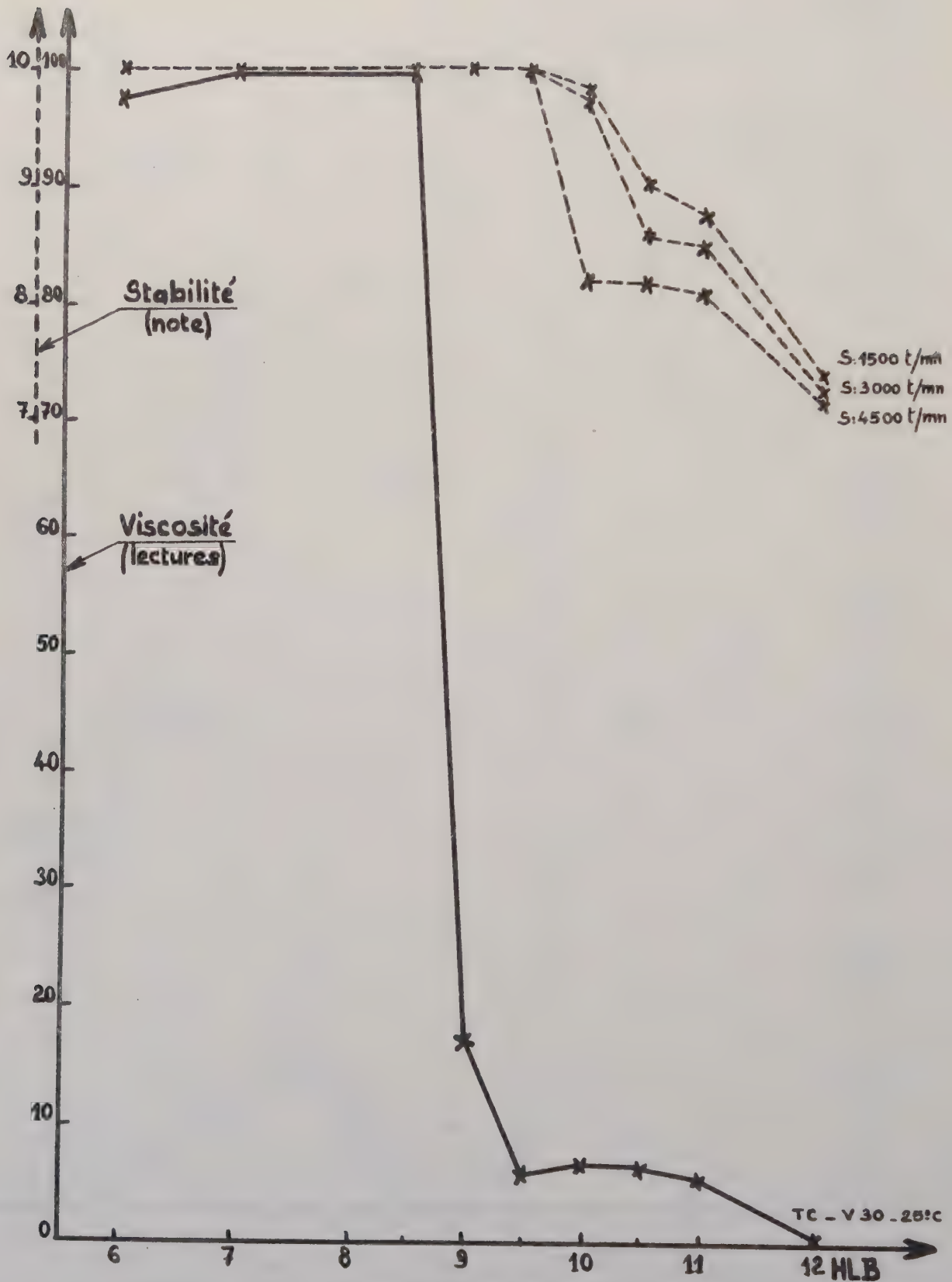


Figure n° 52 : Stabilité à la centrifugation et viscosité des émulsions en fonctions du HLB. Etude de l'influence de la concentration en émulsionnants : Huile de vaseline : 20 % - BRIJ 52 et BRIJ 56 à 6 %.

Comme l'indiquent les mesures de viscosité et de taille des particules décrites ci-dessous l'augmentation de stabilité avec la concentration en surfactifs est liée au niveau des bas HLB à une augmentation de la viscosité et au niveau des HLB élevés à une réduction de la taille des particules. Sur ce point, les résultats qui viennent d'être décrits sont en accord, notamment, avec ceux de HADGRAFT (176), RICHARDS et WHITTET (177) et ROWE (181).

2.1-3) Viscosité :

Les mesures faites à l'aide d'un viscosimètre BROOKFIELD confirment le déplacement du HLB critique et permettent en outre de mettre en évidence trois points importants.

- dans le domaine des émulsions à viscosité élevée (crèmes) la viscosité est d'autant plus importante que la concentration en émulsionnants est élevée (figure n° 53).

- dans le domaine des émulsions fluides, en revanche, la viscosité est peu affectée par l'augmentation de la concentration en émulsionnants.

- il se produit dans toutes les séries, comme le montre la figure n° 53, une brusque chute de "viscosité" et cette chute a lieu pour un HLB de plus en plus élevé au fur et à mesure que croît le taux en émulsionnants.

Pour les séries de 3 et 4 %, elle apparaît dès le HLB 8, pour celles à 5 et 6 %, elle a lieu respectivement aux HLB 8,5 et 9.

Au delà du domaine des émulsions vraies la chute de viscosité est moins importante. Elle se situe néanmoins au HLB 9,5 pour les concentrations de 8 et 10 %, et respectivement aux HLB 10 et 10,5 pour les concentrations de 15 et 20 %. Ce déplacement progressif fait que, pour une faible augmentation de la concentration en émulsionnants, il apparaît à HLB donné une émulsion de viscosité élevée à la place d'une émulsion fluide. C'est ce qui se produit par exemple à HLB 8,5 où il apparaît une émulsion fluide avec 5 % d'émulsionnants et une émulsion de viscosité

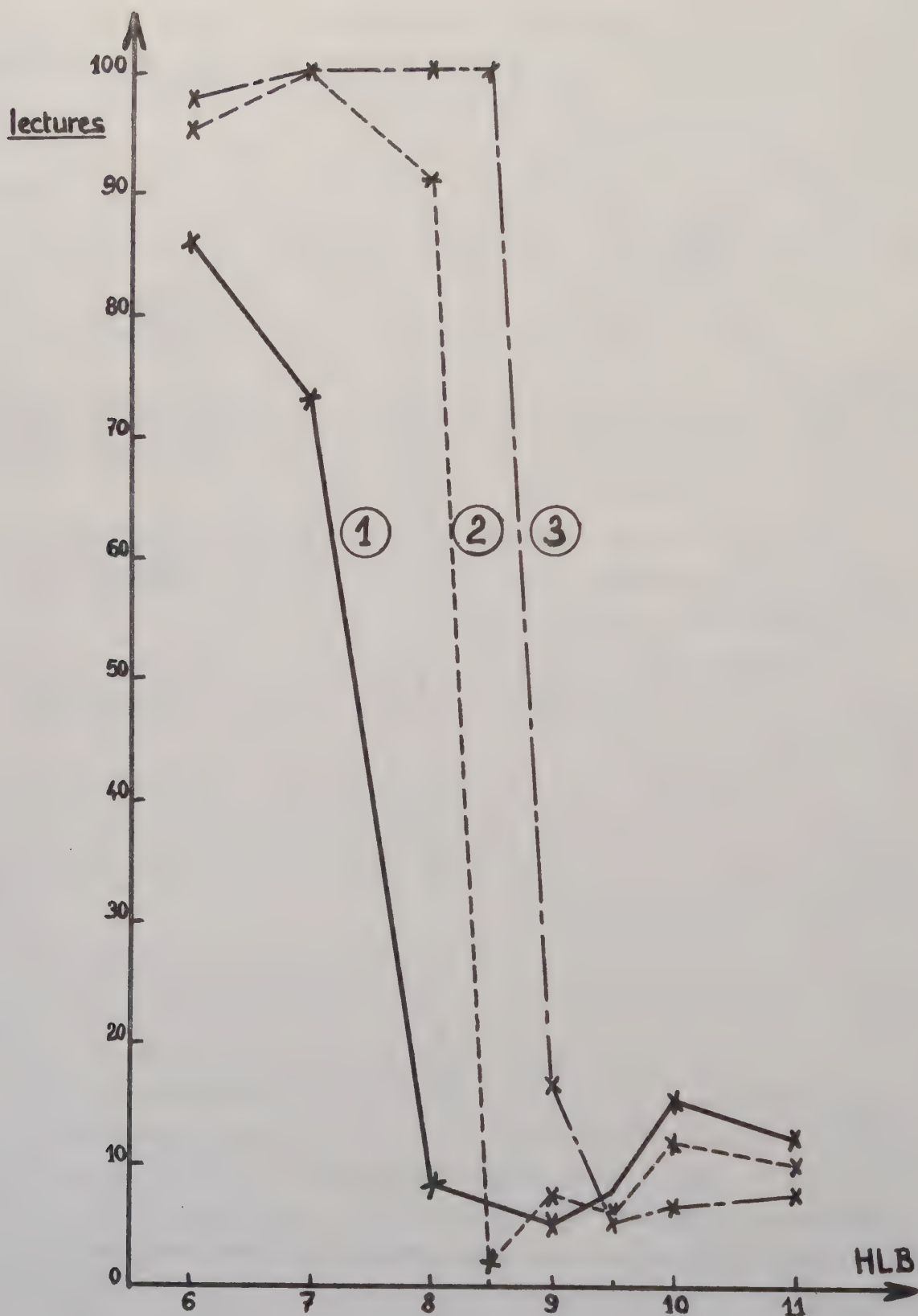


Figure n° 53 : Viscosité des émulsions en fonction du HLB. Etude de l'influence de la concentration en émulsifiants : Huile de vaseline : 20 % - BRIJ 52 et BRIJ 56 à 4 % (1), 5 % (2) et 6 % (3).

élevée avec une concentration de 6 %. Des mesures rhéologiques précises réalisées dans cette zone avec un viscosimètre RHEOMAT 15 seront décrites ultérieurement.

Toutefois, il est possible de noter dès maintenant que l'ensemble des résultats est en accord avec, entre autre, les travaux de WILSON (174), RICHARDS et WHITTEY (177) et TOMS (175).

2.1-4) Taille des particules

La détermination de la taille des particules, comme les tests précédents, précise la variation du HLB critique en fonction de la concentration en émulsifiants. A 4 % le minimum de taille correspondant au vide optique se situe aux HLB 8 et 8,5. A 5 %, il est aux HLB 8,5 et 9 et à 6 %, il se situe aux HLB 9 et 9,5 (figure n° 54). Il est possible en outre de faire deux constatations intéressantes :

1 - Dans le domaine des émulsions de consistance élevée la taille des particules n'est pas influencée d'une manière significative par une variation de la concentration en émulsifiants. Elle reste à peu près identique pour un même HLB quelle que soit la concentration. Ce résultat est illustré par les figures n° 54 et n°55

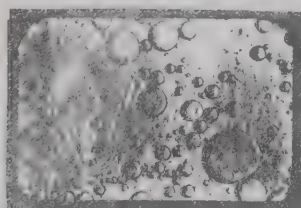


Figure n° 54 : Microphotographies de particules dispersées de deux émulsions à HLB 6. Etude de l'influence de la concentration en émulsifiants. Huile de vaseline 20 % - BRIJ 52 et BRIJ 56 à 4 % (1) et 6 % (2). Grossissement = 1250.

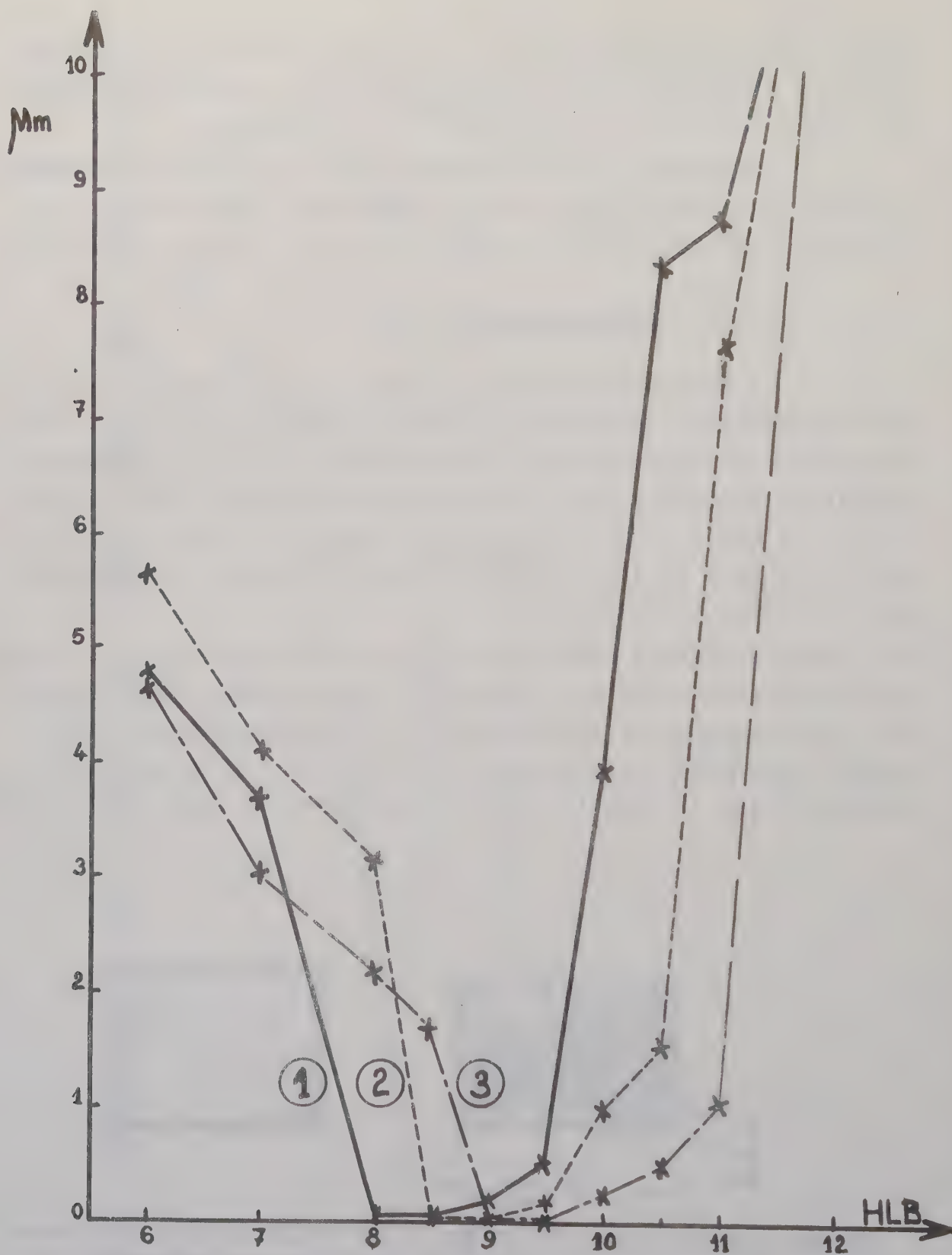


Figure n° 55 : Taille des particules des émulsions en fonction du HLB. Etude de l'influence de la concentration en émulsifiants : Huile de vaseline : 20 % - BRIJ 52 et BRIJ 56 à 4 % (1), 5 % (2) et 6 % (3).

2 - Dans le domaine des émulsions fluides, en revanche, la taille des particules diminue lorsque la concentration en émulsifiants augmente. Ce résultat est observé sur la figure n° 56 qui représente les microphotographies de deux émulsions préparées à HLB 9 l'une avec 4 %, l'autre avec 6 % d'émulsifiants.

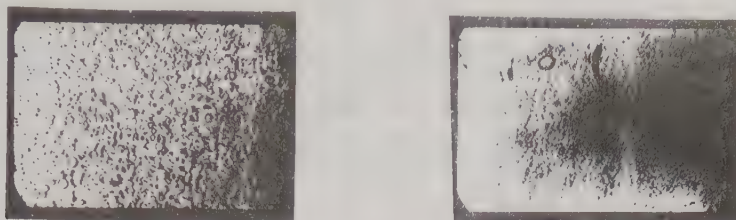


Figure n° 56 : Microphotographies de particules dispersées de deux émulsions à HLB 9. Etude de l'influence de la concentration en émulsifiants. Huile de vaseline 20 % - BRIJ 52 et BRIJ 56 à 4 % (1) et à 6 % (2). Grossissement = 1250.

2.1-5) Examen au microscope polarisant

Toutes les préparations obtenues en dessous de 8 % en émulsifiants sont parfaitement isotropes au microscope polarisant ⁽¹⁾. Il n'en est pas de même en revanche pour les préparations contenant une quantité plus grande de surfactifs.

- Aux bas HLB (crèmes), les préparations de viscosité élevée contenant 8 , 10 , 15 et 20 % d'émulsifiants sont caractérisées, à l'examen au microscope polarisant, par la présence de cristaux de surfactifs plus ou moins dispersés dans toute la masse. Cet aspect, joint à la rigidité de la préparation, tend à faire penser au coagel décrit par LACHAMPT (188). Les crèmes obtenues à bas HLB pour des concentrations élevées en émulsifiants ne peuvent donc être considérées comme des émulsions vraies (dispersions d'un liquide dans un liquide). Ce sont en fait des dispersions grossières d'huile dans un milieu rigide, le coagel.

(1) Microscope LEITZ, type DIALUX POL

17, Rue Danton - 94 - LE KREMLIN BICÊTRE.

- Aux HLB élevés, les préparations translucides et rigides obtenues au dessus de 8 % d'émulsifiants sont, comme les crèmes, caractérisées, à l'examen au microscope polarisant, par la présence de cristaux dispersés dans toute la masse. Ces préparations, comme les précédentes, peuvent donc être considérées comme des dispersions d'huile dans du coagel ⁽¹⁾. Leur aspect est lié à la taille des gouttelettes d'huile dispersées dans le coagel. Dans les préparations à reflet bleuté la taille des gouttelettes se situe aux environs de $0,1 \mu$. Dans les préparations grisâtres elle est encore inférieure à cette taille.

Toutes ces préparations sont en fait des mélanges de phases qui ne sont pas en équilibre. L'examen au microscope polarisant en dehors des cristaux correspondant au coagel révèle également la présence soit de stries brillantes en forme de rubans, soit de masses nuageuses et blanches entourées de plages noires : les deux textures indiquent la présence dans les préparations de deux mésophases décrits par LACHAMPT.

• Les stries indiquent la présence de phase lisse dont la structure est rappelée dans la figure n° 57. Comme l'a montré LUZZATI (189) cette phase est constituée de feuillets plans parallèles et équidistants. Chaque plan est formé d'une double couche de molécules de surfactifs séparés des autres par une couche d'eau. Les molécules d'huile viennent se placer au niveau de la chaîne hydrocarbonnée des molécules de surfactifs.

(1) Selon LACHAMPT le coagel est un état en équilibre qui dépend de son "histoire antérieure" et qui se forme à partir du gel. Le gel, dont la structure est encore peu connue, est, quant à lui, un milieu homogène, transparent, isotrope et rigide. C'est un état métastable. Des cristaux se développent plus ou moins dans toute la masse et il apparaît un état appelé coagel qui garde l'élasticité du gel.

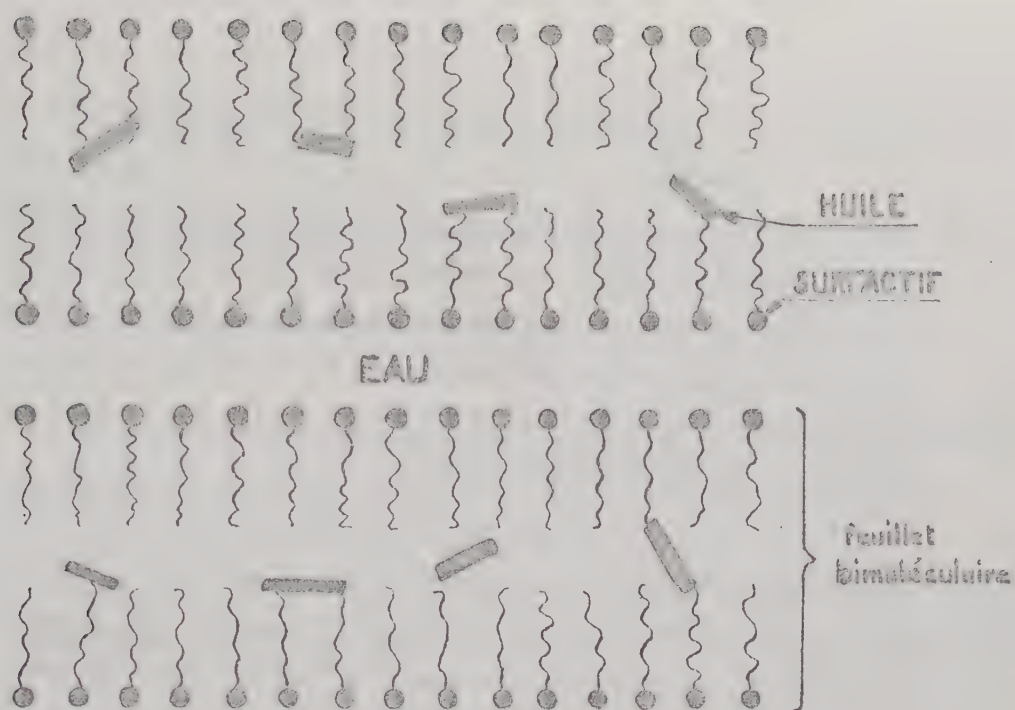


Figure n° 57 : Structure de la phase lisse.

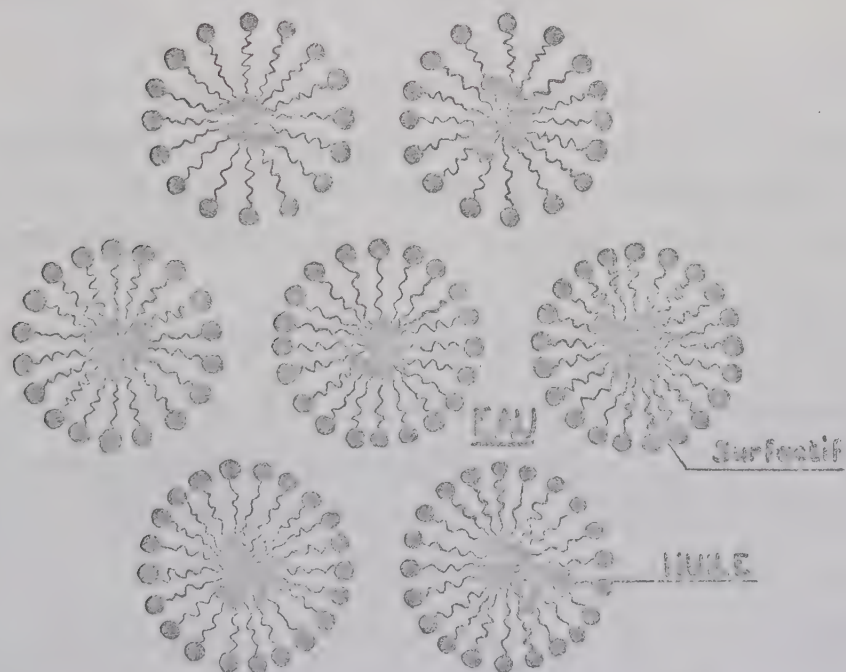


Figure n° 58 : Structure de la phase médian.

. Les masses nuageuses indiquent la présence de médian, dont la structure est rappelée dans la figure n° 58.

Comme l'a montré également LUZZATI (189), cette phase est constituée de cylindres parallèles de longueur indéfinie et disposés selon un réseau hexagonal bidimensionnel. Les cylindres, séparés les uns des autres par de l'eau, sont constitués de molécules de surfactifs dont les extrémités polaires sont réparties à la surface et dont les chaînes hydrocarbonnées forment la partie centrale.

Lors d'expériences faites sur des émulsions contenant des alcools gras et un émulsionnant ionique, BARRY (190) a cherché à donner une explication à la rigidité des préparations contenant un certain taux d'alcool gras. Selon l'auteur, le phénomène a lieu lorsque la concentration en alcool dépasse sa solubilité dans l'huile. L'alcool migre alors dans la phase aqueuse, et se dissout dans les micelles du surfactif.

Quand la température diminue (au cours du refroidissement de l'émulsion) l'émulsionnant lipophile devient de moins en moins soluble dans cette deuxième phase, et lorsque la température devient inférieure au point de fusion de l'alcool, celui-ci précipite à l'intérieur des micelles. Il se forme alors un réseau viscoélastique contenant une partie des particules dispersées.

Il y a toujours, selon BARRY, une limite à la diffusion du composé lipophile vers la phase aqueuse.

Dans certains cas, la concentration dans la phase huileuse peut dépasser la saturation. Lorsque la température diminue, il y a alors précipitation de l'alcool dans la phase huileuse.

2.2) Surfactifs de consistance liquide

Alcools oléyliques polyoxyéthylénés (BRIJ 92 et 96).

2.2-1) Aspect macroscopique

Les caractères macroscopiques des 10 séries d'émulsions sont représentés, schématiquement, dans la figure n° 59.

Il apparaît immédiatement que celle-ci présente plusieurs analogies avec la figure n° 49 obtenue avec les surfactifs solides (BRIJ 52 et 56).

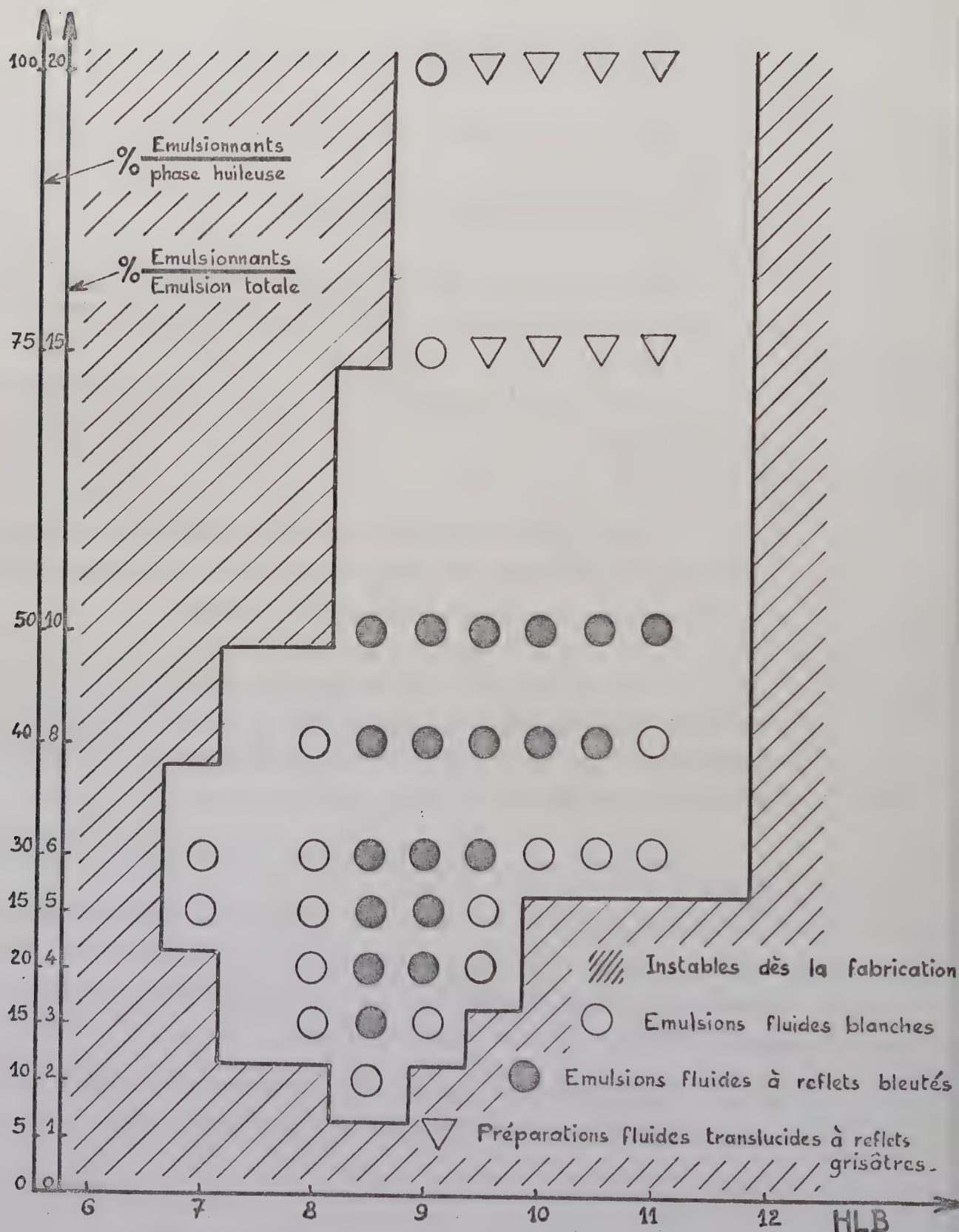
- Aucune émulsion stable n'est possible au-dessous d'une certaine concentration en surfactif. A 1 %, toutes les émulsions sont instables. A 2 %, une seule est stable.

- Il se produit un déplacement de la zone des émulsions à reflets bleutés vers les hauts HLB au fur et à mesure que le pourcentage des surfactifs augmente, laissant prévoir une élévation du HLB critique.

A l'opposé, des différences importantes apparaissent :

- Aux bas HLB, à la place des émulsions stables de viscosité élevée (crèmes blanches) obtenues avec les surfactifs solides, il apparaît des émulsions instables présentant le phénomène de coalescence.

Ce résultat, joint à la remarque de la page 168, tend à prouver que dans tous les cas les émulsions présentant les carac-



tères du HLB critique sont situées entre des émulsions instables présentant une coalescence plus ou moins importante et des émulsions instables présentant le phénomène de crémage.

Dans le cas où les surfactifs utilisés sont solides la coalescence n'apparaît pas car elle est marquée à la température ordinaire par la formation d'un réseau rigide (coagel) dont la nature a été précédemment indiquée. Il est possible qu'intervienne également la viscosité du film interfacial qui se forme dans le cas des surfactifs solides. Au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration en émulsionnants la compacité de ce film augmente et crée une barrière mécanique de plus en plus résistante à la coalescence.

- Aux HLB élevés, les produits qui apparaissent à partir de 15 % en émulsionnants ont une consistance différente de celles obtenues avec les surfactifs solides. Il s'agit ici, non plus de produits rigides, mais de préparations fluides plus ou moins translucides à reflets grisâtres.

2.2-2) Stabilité à la centrifugation

Ce test confirme et précise certaines des conclusions tirées de l'examen macroscopique, notamment :

- le déplacement du HLB critique vers les hauts HLB lorsque la concentration en surfactifs augmente. A 4 % les émulsions les plus stables sont aux HLB 8,5 et 9. A 5 et 6 % elles se trouvent entre HLB 8 et 9,5. A 8 et 10 % la stabilité est maximale jusqu'au HLB 11 (figure n° 60).

- le phénomène de coalescence présenté par les émulsions obtenues à bas HLB, même celles préparées avec 15 et 20 % montrent une coalescence importante (tableau n° 21) à la centrifugation .

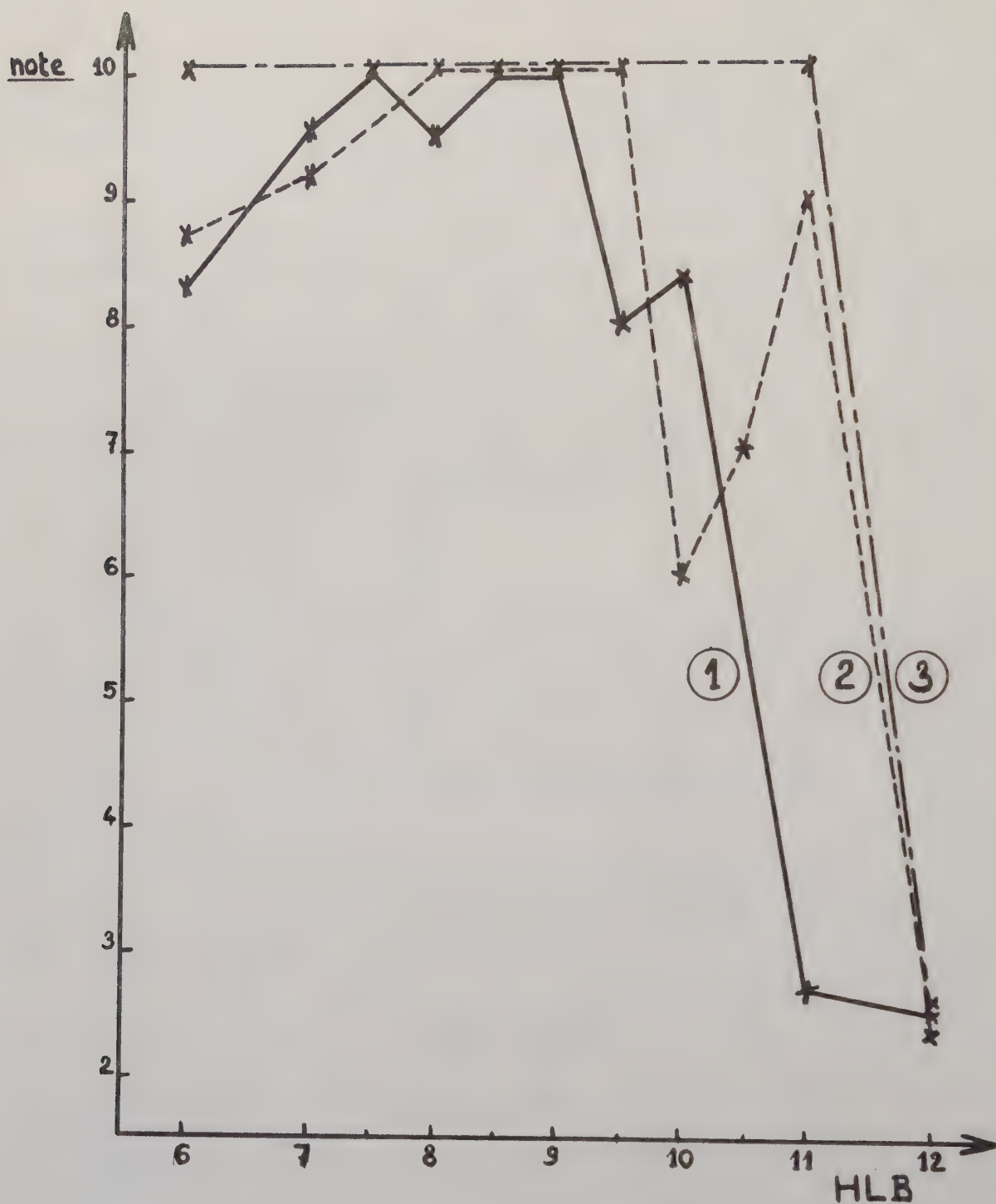


Figure n° 60 : Stabilité à la centrifugation à 4500 t/m des émulsions en fonction du HLB. Etude de l'influence de la concentration en émulsifiants : Huile de vaseline : 20 % - BRIJ 92 et BRIJ 96 à 4 % (1), 5 et 6 % (2), 8 et 10 % (3).

Pourcentage en émulsionnants	HLB : 6	HLB : 7	HLB : 8
20 %	2,5	1,5	0
15 %	3,2	1,5	1,5
10 %	2,5	1	2,5
8 %	1,2	3	0,5
6 %	2,7	3	0
5 %	2,7	1,5	0
4 %	2,5	2	0
3 %	2,1	0	0
2 %	1,5	3	3,3

Tableau n° 21

Coalescence des préparations obtenues aux bas HLB.

Les nombres correspondent à la quantité d'huile exprimée en ml, qui se sépare de 10 ml d'émulsion au cours de la centrifugation.

2.2-3) Viscosité

Les résultats confirment ceux obtenus avec les surfactifs solides.

- Aux bas HLB et à partir de 6 % d'émulsionnants (préparations visqueuses) la viscosité croît avec le taux de surfactifs utilisés (figure n° 61).

- Aux HLB élevés, dans le domaine des émulsions fluides, la viscosité n'est pratiquement pas affectée par la concentration en surfactifs.

2.2-4) Taille des particules

De même que pour la viscosité, les résultats sont à peu près identiques à ceux décrits pour les surfactifs solides.

- Aux bas HLB la taille des particules n'est pratiquement pas influencée par la teneur en surfactifs (figure n° 62).

- Aux HLB élevés, elle diminue lorsque le taux de surfactifs augmente (figure n° 63).

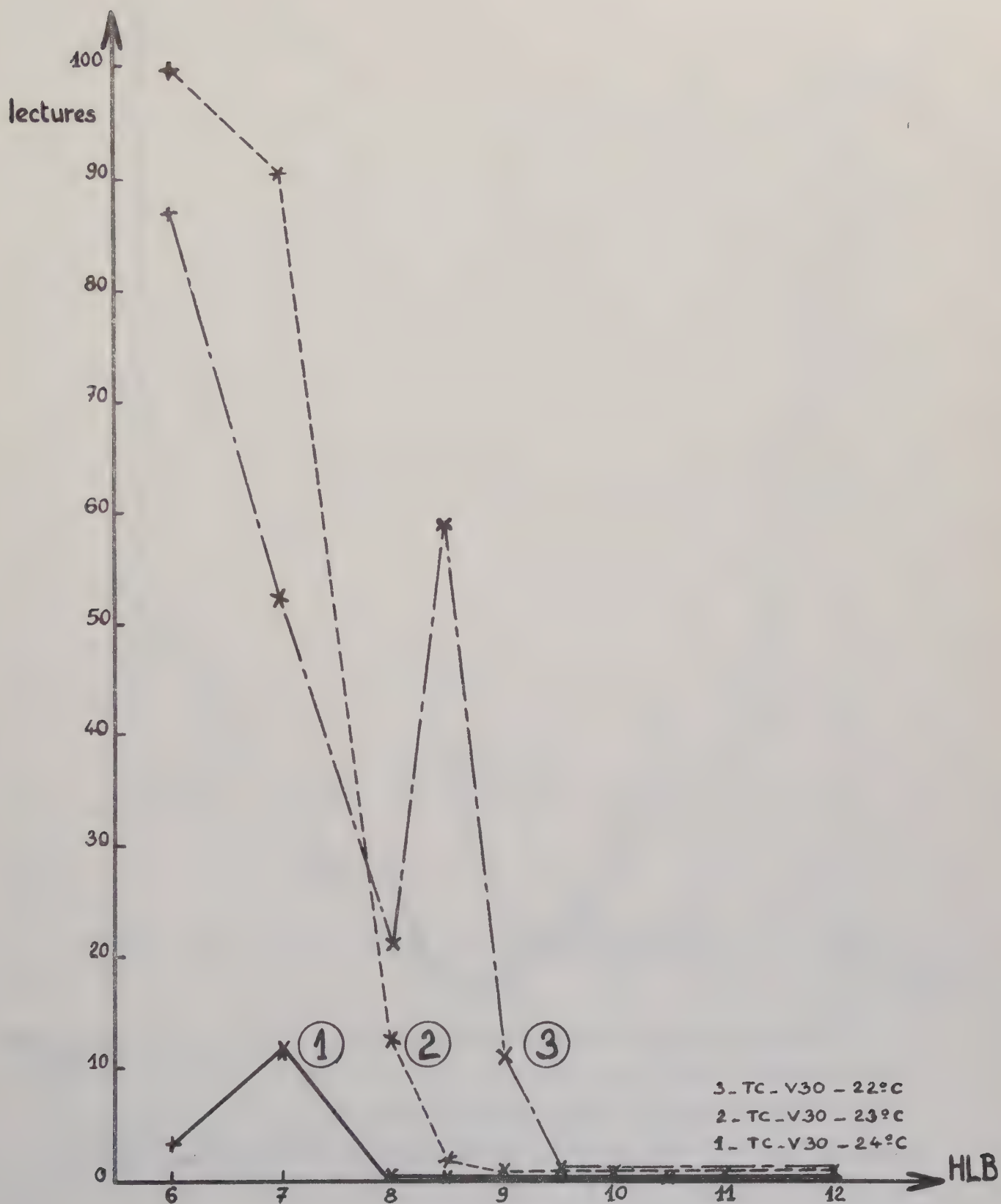


Figure n° 61 : Viscosité des préparations en fonction du HLB. Etude de l'influence de la concentration en émulsifiants. Huile de vaseline : 20 % - BRIJ 92 et BRIJ 96 à 5 % (1), 8 % (2) et 15 % (3).

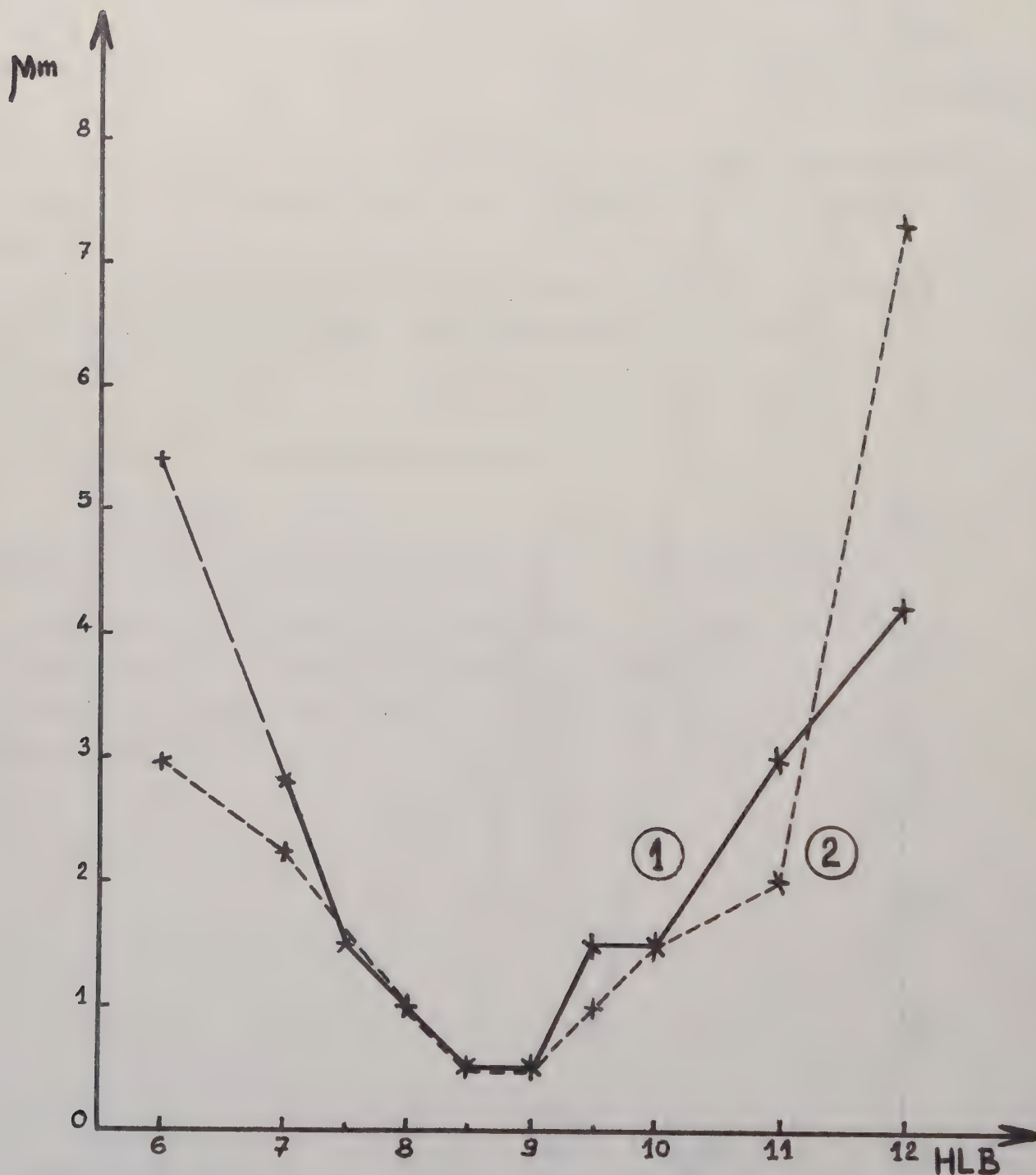


Figure n° 62 : Taille des particules des émulsions en fonction du HLB. Etude de la concentration en émulsifiants : Huile de vaseline à 20 % - BRIJ 92 et BRIJ 96 à 4 % (1) et 5 % (2).

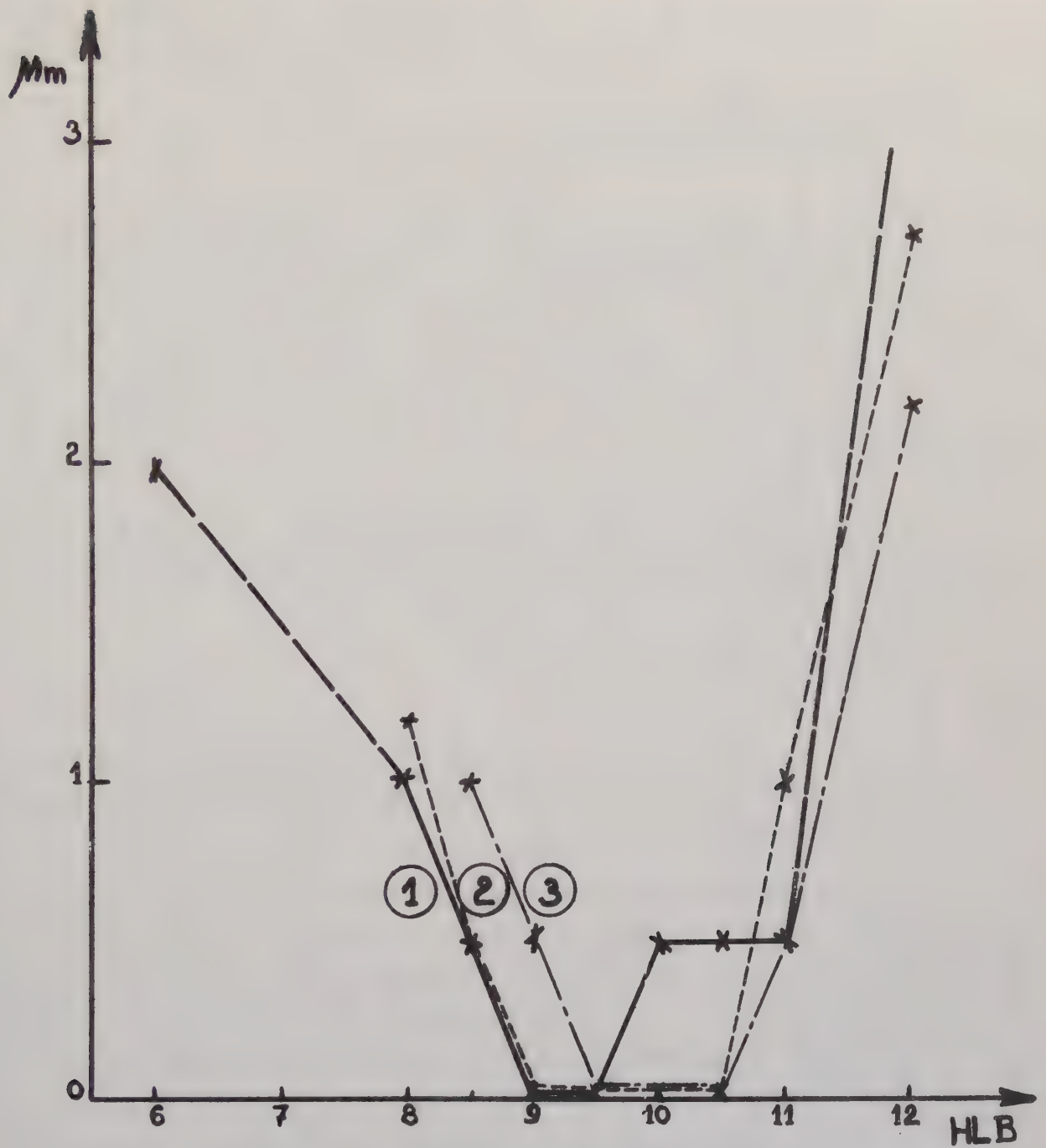


Figure n° 63 : Taille des particules des émulsions en fonction du HLB. Etude de l'influence de la concentration en émulsifiants : Huile de vaseline à 20 % - BRIJ 92 et BRIJ 96 à 6 % (1), 8 % (2) et 10 % (3).

II - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN PHASE HUILEUSE

1 - PARTIE EXPERIMENTALE

Dans cette étude huit séries d'émulsions ont été préparées avec les BRIJ 52 et BRIJ 56 en conservant le même pourcentage en émulsionnants, par rapport à la totalité de l'émulsion (5 %) mais en faisant varier le pourcentage en phase huileuse de 5 à 50 %. Afin de maintenir constant le volume total des émulsions, la quantité d'eau a été modifiée en sens inverse comme l'indique le tableau n° 22

Dans chaque série dix émulsions ont été préparées en faisant varier x dans la formule générale de façon à faire évoluer le HLB du mélange de surfactifs de 6 à 12.

2 - EXPOSE DES RESULTATS

Les expériences décrites dans ce chapitre sont en fait assez proches de celles effectuées pour connaître l'influence de la concentration en émulsionnants.

Le taux d'émulsionnants restant constant par rapport à la phase totale, toute augmentation de la quantité d'huile entraîne, en effet, une diminution de la concentration en émulsionnants par rapport à la phase huileuse, et inversement toute diminution de la quantité d'huile est accompagnée d'une augmentation du taux d'émulsionnants par rapport à la phase huileuse.

Les caractères macroscopiques des séries d'émulsions sont inscrits dans la figure n° 64.

Les résultats comme il pouvait être attendu sont proches de ceux trouvés en faisant varier seulement la concentration en émulsionnants.

S E R I E S								
1	2	3	4	5 ⁽¹⁾	6	7	8	
Huile de vaseline :								
En grammes	37,5	50	75	100	125	150	250	
En %	7,5	10	15	20	25	30	50	
Emulsionnants :								
En grammes	25	25	25	25	25	25	25	
En % par rapport à la phase huileuse ..	100	66	50	33	25	20	16,6	10
En % par rapport à l'émulsion totale ..	5	5	5	5	5	5	5	5
Eau :								
En grammes	450	437,5	425	400	375	350	325	225
⁽¹⁾ Série de référence.								

Tableau n° 22

Pourcentage en phase huileuse des différentes séries.

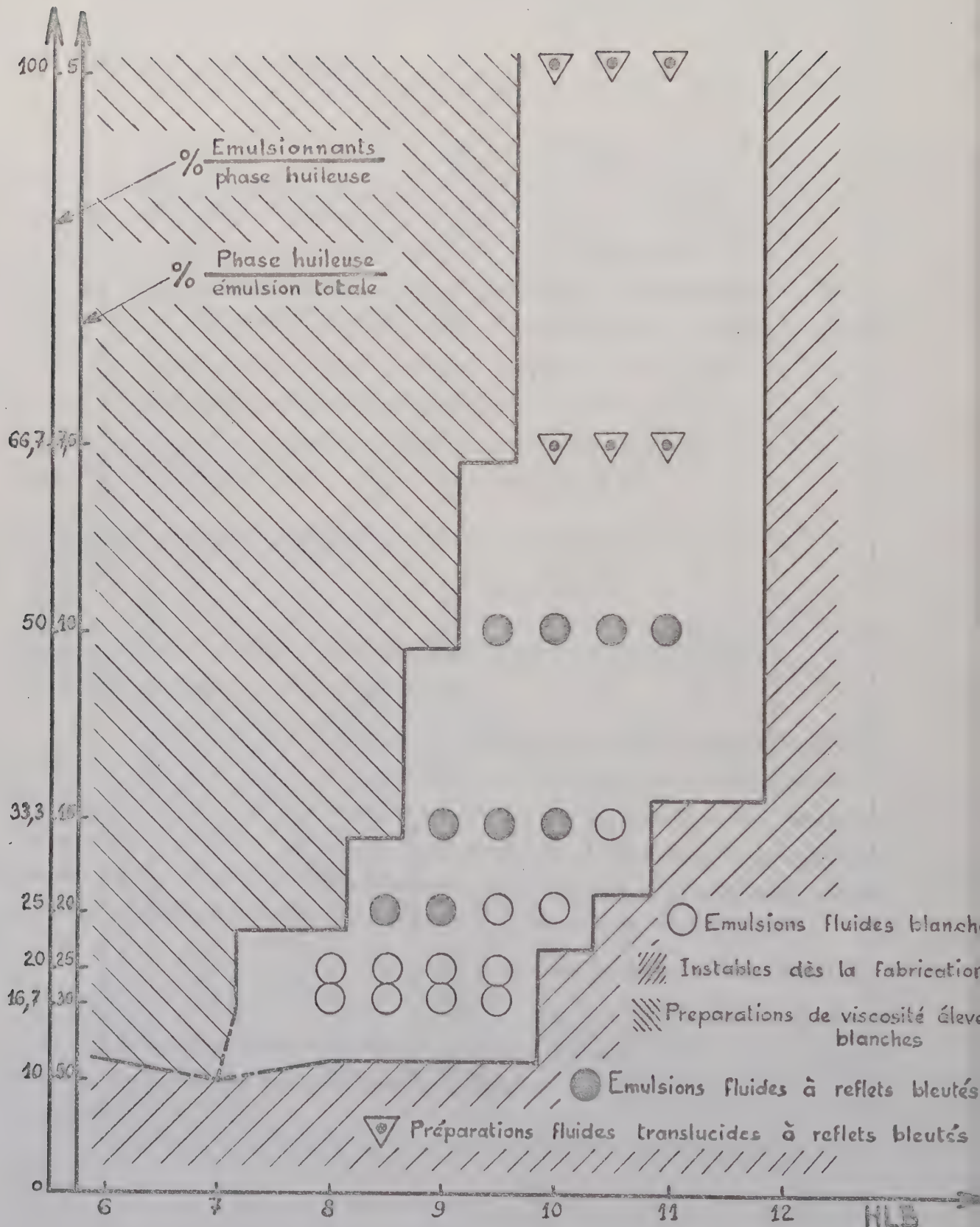


Figure n° 64 : Aspect macroscopique des émulsions en fonction du HLB. Etude de l'influence de la concentration en phase huileuse BRIJ 52 et BRIJ 56 à 5 % - Huile de vaseline 5 , 7,5 , 10 , 15 , 20 , 25 , 30 et 50 %.

2.1) Aspect macroscopique

Il convient surtout de noter l'aspect des produits obtenus en dehors de la zone des émulsions (7,5 et 5 % d'huile). Par suite de la quantité plus importante d'eau ces préparations ont ici une consistance moins élevée. Elles sont fluides, plus ou moins translucides, et présentent des reflets bleutés.

2.2) Stabilité

Il faut retenir que, ici, la diminution de la quantité d'huile entraîne une meilleure stabilité au niveau des HLB élevés, elle ne modifie nullement celle des émulsions obtenues aux bas HLB. Quel que soit le taux d'huile elles présentent toutes le phénomène de la coalescence (figure n° 65).

2.3) Viscosité

Le résultat le plus notable est l'augmentation de viscosité liée à l'augmentation de la concentration en phase huileuse au niveau des bas HLB (figure n° 66). Dans la zone des hauts HLB, en revanche, la viscosité reste faible quelle que soit la concentration en phase huileuse.

2.4) Taille des particules

Les conclusions sont celles déjà notées précédemment. Les tailles des particules deviennent de plus en plus fines vers les hauts HLB lorsque la concentration en huile décroît (figure n° 67).

Au niveau des bas HLB, en revanche, la taille des particules est peu influencée par le taux d'huile. Examinées au microscope polarisant entre nicols croisés, les préparations contenant 7,5 et 5 % de phase huileuse sont franchement isotropes. Elles

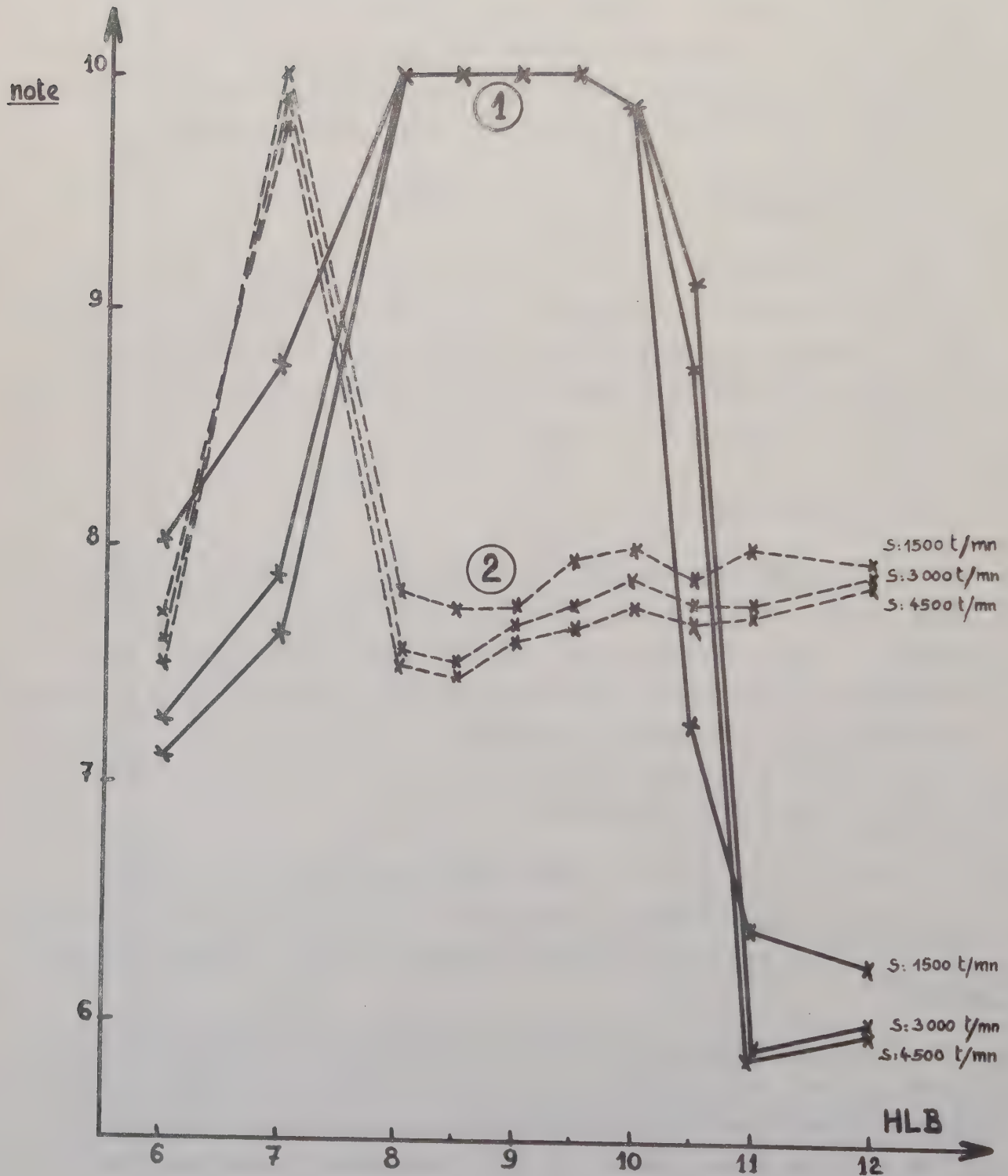


Figure n° 65 : Stabilité à la centrifugation des émulsions en fonction du HLB. Etude de l'influence de la concentration en phase huileuse : Huile de vaseline à 10 % (1) et 50 % (2).

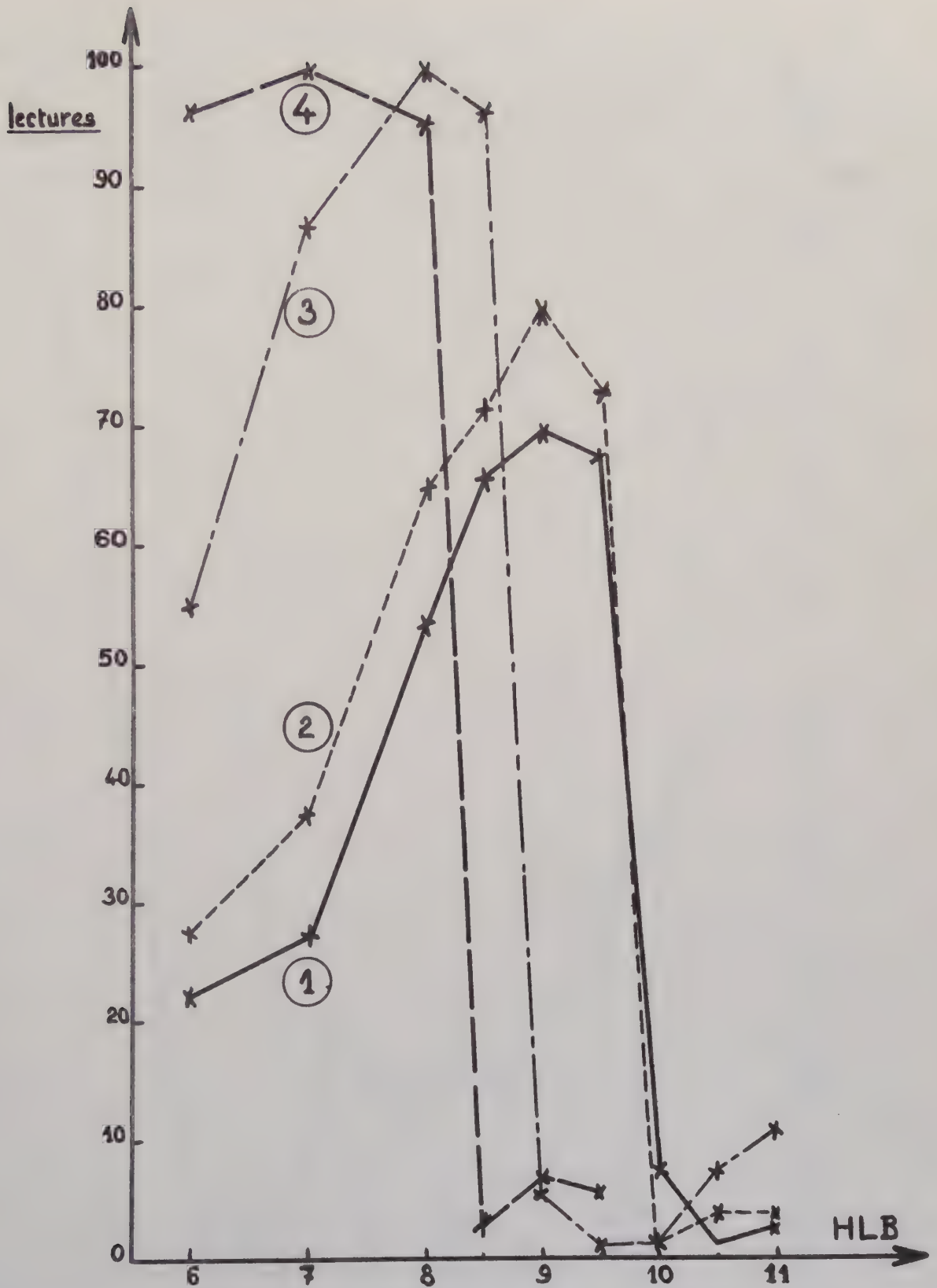


Figure n° 66 : Viscosité des préparations en fonction du HLB. Etude de l'influence de la phase huileuse : Huile de vaseline à 5 % (1), 7,5 % (2), 15 % (3) et 20 % (4).

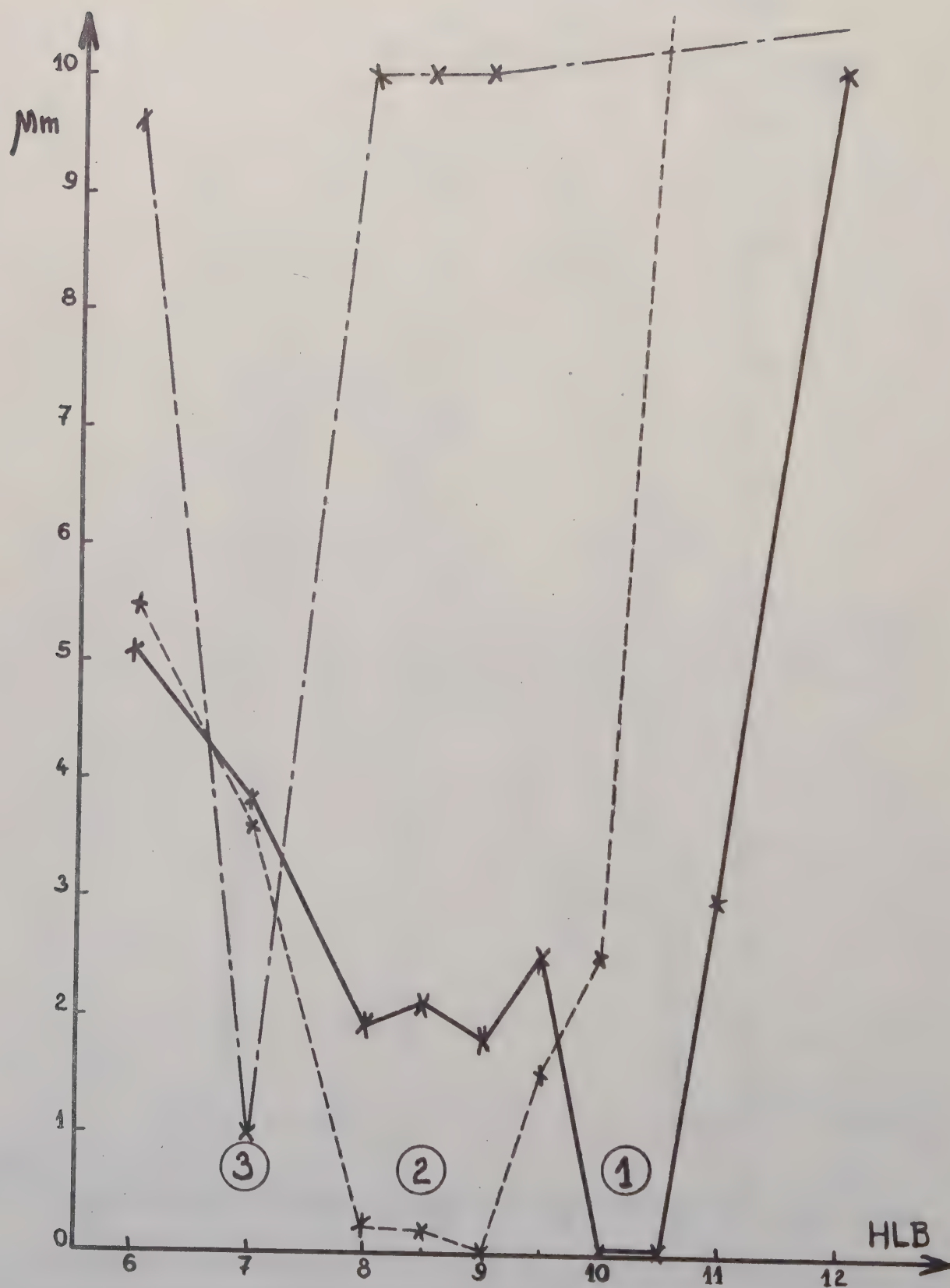


Figure n° 67 : Taille des particules des préparations en fonction du HLB. Etude de l'influence de la concentration en phase huileuse : Huile de vaseline à 5 % (1) , 25 % (2) et 50 % (3).

correspondent à des solutions micellaires à la limite des émulsoides. Les quantités très faibles de phase huileuse sont solubilisées à l'intérieur des chaînes hydrocarbonées des molécules de surfactifs disposées en micelles. Cette phase est en état d'équilibre.

-. -

CONCLUSION

L'étude réalisée pour connaître l'influence de la concentration en émulsionnants et en phase huileuse sur les caractères des émulsions et la valeur du HLB critique permet de tirer un certain nombre de conclusions importantes.

1. - Le domaine des émulsions vraies n'existe que pour des concentrations données de surfactifs et d'huile.

- Dans le cas des BRIJ, 52 et 56, (alcools cétyliques polyoxyéthylénés, de consistance solide) avec 20 % de phase huileuse, il s'étend entre 2 et 6 % d'émulsionnants par rapport à la phase totale.

Dans le cas des BRIJ, 92 et 96, (alcools oléyliques polyoxyéthylénés, de consistance liquide), avec le même taux d'huile il va de 2 à 10 % d'émulsionnants par rapport à la phase totale.

- Pour des concentrations inférieures, aucune émulsion stable n'est obtenue. La concentration nécessaire pour l'obtention d'un film monomoléculaire à la surface des particules n'est pas atteinte.

- Pour des concentrations supérieures, il ne se forme plus d'émulsions vraies (dispersion d'un liquide dans un liquide) mais une dispersion d'huile dans un milieu rigide correspondant au coagel. L'aspect de ces préparations varie suivant le HLB.

- Aux bas HLB, les particules dispersées ont une taille de l'ordre de quelques microns et les préparations obtenues ont l'aspect d'une crème.

- Aux HLB élevés, les particules dispersées sont plus petites. Elles sont de l'ordre de $0,1 \mu$ et moins. Suivant la taille les préparations ont un reflet bleuté ou grisâtre. En

outre il apparaît des textures de phase lisse et de médian. Ce résultat est en accord avec les diagrammes ternaires établis expérimentalement par LACHAMPT et VILA (191), puis par TREGUIER (192).

2. - Dans le domaine des émulsions vraies, il est possible de distinguer, quelle que soit la concentration en émulsionnants, trois groupes d'émulsions :

- Aux bas HLB, des émulsions présentant le phénomène de coalescence. Dans le cas des surfactifs solides, comme il a été dit précédemment, le phénomène est masqué par la formation d'un réseau rigide (coagel) et l'instabilité n'apparaît pas à basse température.

Dans le cas des surfactifs liquides, la rigidité du réseau est insuffisante et les émulsions sont instables, même aux fortes concentrations en émulsionnants.

- Aux HLB intermédiaires, des émulsions fluides et très stables, présentant un reflet bleuté. Cette zone se déplace vers les HLB élevés quand la concentration en surfactifs augmente.

- Aux HLB élevés, des émulsions présentant un crémage plus ou moins important dès la fabrication. L'importance de cette zone diminue avec l'augmentation du taux d'émulsionnants.

3. - La taille des particules, est différemment influencée par la concentration en émulsionnants suivant la valeur du HLB.

- Aux bas HLB, la taille des particules n'est pratiquement pas influencée par la teneur en émulsionnants.

- Aux HLB élevés, la taille des particules diminue au contraire avec la concentration en surfactifs. Il faut en déduire qu'à ce niveau, une augmentation du taux de surfactifs permet de réduire la tension interfaciale et d'obtenir, à égalité d'énergie fournie par l'agitation mécanique, des particules plus petites. Il y a augmentation de l'aire interfaciale et la quantité

supplémentaire de surfactifs s'adsorbe à l'interface.

4. - La viscosité des émulsions, de même que la taille des particules, est différemment influencée suivant la valeur du HLB.

- Aux HLB élevés, la viscosité n'est pratiquement pas modifiée par augmentation du taux d'émulsionnants. Ceux-ci s'adsorbant, comme il a été dit, à l'interface, la viscosité reste pratiquement inchangée.

- Aux bas HLB, en revanche, la viscosité augmente nettement avec la concentration en émulsionnants solides. A ce niveau, l'aire interfaciale reste en effet la même quelle que soit le taux de surfactifs et, dans ces conditions, l'excès de surfactifs ajouté participe à la construction du réseau dont il augmente la rigidité.

5. - La stabilité augmente avec la teneur en émulsionnants quelle que soit la valeur du HLB. Cette conclusion est en accord avec les résultats des auteurs cités précédemment, mais l'intérêt de ce travail tient au fait qu'il précise l'origine de l'augmentation de stabilité.

- Aux HLB élevés, elle tient uniquement à la diminution de la taille des particules.

- Aux bas HLB, elle n'est liée qu'à une augmentation de viscosité. Dans ces conditions l'amélioration de stabilité n'est qu'apparente. Quelle que soit la concentration en émulsionnants les émulsions obtenues présentent le phénomène de coalescence soit à la centrifugation, soit à l'étuve à température élevée.

6. - La valeur du HLB critique des huiles varie d'une façon assez importante avec la concentration en émulsionnants.

Dans le cas de l'huile de vaseline étudiée avec les BRIJ 52 et 56, il passe de 8 pour 3 % de surfactifs à 9,5 pour 6 % de surfactifs. Dans le cas des BRIJ 92 et 96, la variation est du même ordre.

Il apparaît ainsi que le HLB critique n'est pas une caractéristique précise d'une phase huileuse. Elle dépend, comme il vient d'être dit, de la concentration en émulsionnants et son intérêt pratique s'en trouve limité.

Chapitre : IV

I N F L U E N C E D E L A N A T U R E

C H I M I Q U E D E S E M U L S I O N N A N T S

Les résultats décrits dans les chapitres précédents montrent que le HLB critique d'une phase huileuse s'il est relativement peu influencé par le mode de fabrication des émulsions, varie en revanche assez nettement avec la concentration en émulsionnants.

Des émulsions présentant les caractères du HLB critique ne peuvent être obtenues qu'entre certaines concentrations en surfactifs et, en outre, à l'intérieur de ces limites, la valeur du HLB critique augmente avec la teneur en émulsionnants.

Les recherches analysées dans ce quatrième chapitre sont consacrées à l'étude de l'influence de la nature chimique des émulsionnants sur la valeur du HLB critique et sur les caractères des émulsions obtenues aux différents HLB.

Au cours de ce travail, 38 séries de 11 émulsions ont été réalisées. Chaque série se distingue des autres par la nature des émulsionnants. A l'intérieur d'une même série les émulsions ne diffèrent entre elles que par le HLB du mélange d'émulsionnants.

TRAVAUX ANTERIEURS

Pratiquement aucune recherche n'a été entreprise pour déterminer l'influence de la nature chimique des émulsionnants sur le HLB critique d'une phase huileuse.

GRIFFIN (81), lors de ses études sur le HLB critique s'est contenté de préconiser la recherche du type chimique d'émulsionnants le plus compatible avec la phase huileuse à émulsionner. Il semble, d'après cet auteur, que la valeur du HLB critique ne soit que très peu influencée par la nature chimique du couple d'émulsionnants utilisé.

Il faut noter, de même, que très peu de travaux ont été réalisés pour apprécier l'influence de la nature des émulsionnants sur les principales caractéristiques des émulsions.

Les quelques auteurs s'étant intéressés à ce problème sont généralement les mêmes que ceux ayant étudié l'influence du mode de fabrication des émulsions ou celle de la concentration en émulsionnants.

TOMS (175) a comparé des émulsions obtenues avec différents savons de sodium ou de potassium (sels des acides laurique, myristique, palmitique, stéarique et oléique). La nature des savons semble avoir peu d'influence sur la stabilité des émulsions. La viscosité en revanche est plus nettement modifiée. Les savons d'acide laurique ou oléique fournissent des émulsions fluides tandis que les autres donnent au contraire des émulsions à viscosité élevée. Dans le cas des premiers, les émulsions sont plus fluides avec les sels de potassium qu'avec les sels de sodium.

HADGRAFT (176) a préparé des émulsions avec différents pourcentages d'un éther cétostéarylique plus ou moins polyoxy-

éthyléné . L'émulsifiant est utilisé, soit seul, soit en mélange avec de l'alcool cétoestéarylique. Dans le premier cas, les surfactifs contenant peu d'oxyde d'éthylène (2 ou 4 groupements) sont plus efficaces que ceux riches en oxyde d'éthylène.

Pour une concentration de 3 % en surfactifs, la stabilité des émulsions obtenues, dépend essentiellement du nombre "n" de groupements oxyde d'éthylène présents dans l'éther. Elle est optimale pour une valeur de n intermédiaire.

Lorsque l'émulsifiant est mélangé avec l'alcool gras, les émulsions obtenues sont plus stables et il n'existe plus de différence entre les dérivés plus ou moins oxyéthylénés ; il faut noter toutefois que pour une même concentration, une augmentation en groupement oxyde d'éthylène dans le mélange d'émulsifiants, provoque une augmentation de la taille des particules.

- RICHARDS et WHITTET (177) ont réalisé à peu près la même étude que les auteurs précédents, mais en utilisant différents mélanges d'esters de sorbitanne polyoxyéthylénés et non polyoxyéthylénés à la concentration de 10 et 20 %.

A concentrations égales d'émulsifiants (20 %) et à différents HLB, seules sont stables les émulsions d'huile de vaseline obtenues avec les SPAN et TWEEN 65.

Les émulsions obtenues avec les SPAN 20 - TWEEN 20, SPAN 80 - TWEEN 80, SPAN 85 - TWEEN 85 présentent pour la plupart une importante coalescence, tandis que celles obtenues avec SPAN 40 - TWEEN 40, SPAN 60 - TWEEN 60 présentent en dehors d'une certaine thixotropie, un crémage plus ou moins important.

Dans l'ensemble, les résultats sont plus satisfaisants avec l'huile d'arachide. Selon les auteurs cela tiendrait au fait que les émulsifiants étudiés sont trop polaires pour l'huile de vaseline.

MULLINS et BECKER (163) lors d'une étude comparée de la gomme arabique et d'émulsifiants non-ioniques ont montré que la surface spécifique interfaciale diminue davantage, dans le temps,

avec les émulsionnants non-ioniques qu'avec la gomme arabique et que la coalescence avec les premiers émulsionnants est plus importante.

En revanche, la viscosité des émulsions ne varie pas avec la nature des émulsionnants utilisés.

SIRAGUSA et coll. (165) ont de même obtenu des émulsions d'huile de vaseline plus stables avec la gomme arabique qu'avec des dérivés du sorbitane.

PECK, DEKAY et BANKER (166) lors d'une étude analogue avec les mêmes phases huileuses et les mêmes émulsionnants ont observé un résultat identique. En outre, la taille des particules dispersées serait plus faible lorsque les émulsions sont réalisées avec la gomme arabique.

SINGISER et BEAL (168) lors d'une étude de l'influence de l'appareillage ont conclu, en revanche, que l'huile de vaseline est plus facilement émulsionnée avec des mélanges d'émulsionnants non-ioniques pour lesquels il est facile de régler l'hydrophilie.

COCKTON et WYNN (193) ont évalué le pouvoir émulsionnant de quelques surfactifs avec de l'huile de vaseline et une huile d'arachide. Les émulsions sont homogénéisées pendant 5 minutes. Après centrifugation les particules dispersées sont comptées à intervalles réguliers. Pour une concentration de 1 %, il n'y aurait pas de différence entre les émulsions. En revanche, pour un même émulsionnant les émulsions obtenues sont moins stables avec de l'huile de vaseline qu'avec l'huile d'arachide.

LEVIUS et DROMMOND (132) ont étudié l'action de la température en tant que paramètre influençant la rupture d'une émulsion. Pour cette étude, ils ont choisi comme phase huileuse, l'huile de paraffine émulsionnée avec différents agents émulsionnants parmi lesquels : le monostéarate de polyoxyéthylène-glycol 400, la gomme arabique et le laurylsulfate de sodium. Cette expérience a permis aux auteurs de noter que l'huile de paraffine donne des émulsions plus stables lorsqu'elle est émulsionnée avec

le monostéarate de polyoxyéthylène-glycol 400 (2 %), plutôt qu'avec la gomme arabique ou le laurylsulfate de sodium.

ROWE (181) en étudiant l'influence de la concentration en émulsifiants sur l'huile de vaseline, a aussi recherché l'influence de la nature chimique des émulsifiants sur les émulsions obtenues. Les produits utilisés sont le TWEEN 80 et le dodécylsulfate de sodium.

A concentrations égales, ROWE obtient des émulsions plus stables avec le dodécylsulfate de sodium. Selon l'auteur ce résultat serait dû, entre autre, au fait que le TWEEN 80 a une tensio-activité beaucoup plus importante que le dodécylsulfate de sodium. Il augmenterait ainsi davantage l'aire interfaciale, et il en faudrait plus pour couvrir cette dernière en totalité. En outre, grâce à son caractère ionique le dodécylsulfate de sodium créerait un champ électrique, entraînant une augmentation de la force de répulsion entre les particules.

TALMAN et coll. (185), en étudiant de même, l'influence de la concentration en émulsifiants, sur la viscosité d'une émulsion d'huile de vaseline, ont montré que, à concentrations égales d'émulsifiants, la viscosité et le seuil d'écoulement sont plus importants lorsque l'émulsion contient de l'alcool cétylstéarylique que lorsqu'elle renferme des alcools laurylique et oléylique. En outre, en présence de ces trois alcools gras, la viscosité est aussi plus importante lorsque les émulsifiants sont des produits ioniques plutôt que non-ioniques. Toutefois, ceci ne serait pas lié à leur charge mais à leur poids moléculaire.

RIMLINGER (194) lors d'un récent travail a été conduit à réaliser des émulsions d'une même huile de vaseline avec différents couples d'émulsifiants. Considérant, a priori, que le HLB critique d'une huile est constant, RIMLINGER, comme il a déjà été dit, s'est attaché, à partir des résultats obtenus, à mettre au point un nouveau système HLB (HLB linéaire). Les conclusions de cet auteur sont discutées dans le présent chapitre.

TRAVAUX PERSONNELS

I - SURFACTIFS UTILISES

L'étude a été réalisée en faisant appel à 22 surfactifs différents qui ont été utilisés sous forme de couples comprenant chacun un surfactif hydrophile et un surfactif lipophile (195). Au total 38 couples d'émulsionnants ont été préparés et ont permis de réaliser 38 séries comprenant chacune 11 émulsions à des HLB différents. Les 22 surfactifs utilisés sont tous des émulsionnants non-ioniques, soit à liaison éther soit à liaison ester. Dans ce travail 11 éthers et 11 esters ont été utilisés.

Les éthers sont des alcools aliphatiques polyoxyéthylénés différant entre eux, soit par la nature de l'alcool gras (C_{12} - C_{16} - C_{18} - $C_{18}^{1^c}$) soit par le nombre de groupements oxyde d'éthylène (2 - 4 - 10 - 20 ou 23). Les esters sont soit des esters de sorbitanne (polyoxyéthyléné ou non), soit des esters de glycols ou de glycérol. Ils diffèrent entre eux, soit par la nature de l'acide gras, soit par celle de la partie hydrophile. Leurs dénominations chimiques noms commerciaux et HLB sont représentés dans le tableau n° 23.

Pour chaque émulsionnant plusieurs valeurs HLB sont indiquées :

- HLB Davies : Celui-ci a été calculé en appliquant la formule :

$$HLB = 7 + \sum \text{nombre de groupe hydrophile} + \sum \text{nombre de groupe lipophile.}$$

- HLB linéaire : Les valeurs ont été relevées dans les travaux de l'auteur.

- HLB Griffin : deux valeurs sont indiquées.

Dénominations Chimiques	Noms Commerciaux	HLB Griffin	HLB Davies	HLB linéaires
1 Ether laurylique de polyoxyéthylène-glycol..... (4) ⁽¹⁾	BRIJ 30	9,7 (9,3) ⁽²⁾	4,5	-
2 Ether laurylique de polyoxyéthylène-glycol..... (23)	BRIJ 35	16,9 (16,6)	10,8	26,9
3 Ether cétylique de polyoxyéthylène-glycol..... (2)	BRIJ 52	5,3 (5,7)	2	6,1
4 Ether cétylique de polyoxyéthylène-glycol..... (10)	BRIJ 56	12,9 (12,6)	4,6	13,3
5 Ether cétylique de polyoxyéthylène-glycol..... (20)	BRIJ 58	15,7 (15,5)	7,9	22,3
6 Ether stéarylique de polyoxyéthylène-glycol..... (2)	BRIJ 72	4,9 (5,0)	1,0	5,15
7 Ether stéarylique de polyoxyéthylène-glycol..... (10)	BRIJ 76	12,4 (12,2)	3,7	12,35
8 Ether stéarylique de polyoxyéthylène-glycol..... (20)	BRIJ 78	15,3 (15,0)	7	21,15
9 Ether oléylique de polyoxyéthylène-glycol..... (2)	BRIJ 92	4,9 (4,9)	-0,7	-
10 Ether oléylique de polyoxyéthylène-glycol..... (10)	BRIJ 96	12,4 (12,3)	3	12,35-13
11 Ether oléylique de polyoxyéthylène-glycol..... (20)	BRIJ 98	15,3 (15,4)	6,3	21,4-22,1
12 Monolaurate de sorbitanne	SPAN 20	8,6 (8,9)	8,5	4-4,6
13 Monopalmite de sorbitanne.....	SPAN 40	6,7 (7,4)	6,6	2,7-3,5
14 Monostéarate de sorbitanne.....	SPAN 60	4,7 (5,0)	5,7	1,7-2,75
15 Monooléate de sorbitanne.....	SPAN 80	4,3 (5,1)	5	4,3
16 Monolaurate de sorbitanne polyhydroxyéthylé	TWEEN 20	16,7 (16,7)	19,4	21-22
17 Monopalmite de sorbitanne polyhydroxyéthylé	TWEEN 40	15,6 (15,8)	17,5	17-19
18 Monostéarate de sorbitanne polyhydroxyéthylé	TWEEN 60	14,9 (15,2)	16,5	13,6-14,6
19 Monooléate de sorbitanne polyhydroxyéthylé	TWEEN 80	15 (15,0)	15,8	13,5-16,1
20 Stéarate de diéthylène-glycol		4,7 (4,8)	2,6	-
21 Stéarate de polyoxyéthylène-glycol	MYRJ 49	15 (15,0)	8,5	-
22 Stéarate de glycérol	TEGO-MULS MS	3,8 (3,4)	0,7	-
(1) Nombre de groupements oxyde d'éthylène dans la molécule.				
(2) Valeurs des HLB déterminés.				

Tableau n° 23

Dénominations chimiques, noms commerciaux et HLB des surfactifs utilisés.

. La première est la valeur théorique obtenue en considérant comme exacte la formule annoncée pour le surfactif. C'est donc celle indiquée dans la littérature.

. La deuxième (indiquée entre parenthèses) est celle déterminée en prenant pour base la teneur réelle en oxyde d'éthylène (déterminée selon la technique décrite page 284) ou l'indice de saponification (déterminé page 286).

Dans la suite du travail, c'est la deuxième valeur qui a été prise en considération.

II - DETERMINATION DU HLB DES SURFACTIFS UTILISES

1) Surfactifs à liaison éther

La formule utilisée est $HLB = \frac{E}{5}$ $E = \frac{OE \times 100}{P.M.}$

E = pourcentage en poids d'oxyde d'éthylène présent dans la molécule de surfactif.

Pour tous les surfactifs appartenant à ce groupe, le pourcentage d'oxyde d'éthylène a été déterminé par voie expérimentale selon la méthode de SIGGIA (196).

1.1) Principe

Les émulsionnants à tester sont soumis à l'action de l'acide iodhydrique. Il y a d'abord formation de diiodoéthane puis ce dernier est décomposé avec formation d'iode. Celui-ci est dosé par le thiosulfate de sodium.



1.2) Réactifs

1.2-1) Acide iodhydrique : L'acide utilisé est un acide à 57 % (densité : 1,70). Il doit être fraîchement distillé. Dans nos expériences la distillation de l'acide iodhydrique a été réalisée sur phosphore rouge et sous atmosphère de CO₂ selon une technique décrite par MORGAN (197). L'acide iodhydrique distille entre 122 et 123°C. A la fin de l'opération le phosphore est éliminé en portant à reflux l'acide iodhydrique distillé jusqu'à ce que les vapeurs ne colorent plus en noir un papier imprégné de nitrate d'argent.

En outre l'acide iodhydrique utilisé ne doit absolument pas contenir d'acide hypophosphoreux (stabilisant). Celui-ci peut être éliminé pendant la distillation par addition de quelques cristaux d'iode au ballon contenant l'acide iodhydrique à purifier.

Après distillation l'acide iodhydrique obtenu est stocké sous atmosphère de gaz carbonique ou d'azote dans des flacons colorés et scellés.

1.2-2) Solution aqueuse d'iodure de potassium à 20 %.

1.2-3) Solution titrée de thiosulfate de sodium 0,1 N.

1.3) Mode opératoire.

5 ml d'acide iodhydrique fraîchement distillé et le surfactif (prise d'essai correspondant à 44 mg - 88 mg de $-(CH_2-O-CH_2)-$) sont introduits dans un ballon conique de 150 ml muni d'un réfrigérant à reflux. L'ensemble est placé sous atmosphère de CO_2 puis porté progressivement à ébullition. Celle-ci est maintenue pendant 90 minutes. Après ce délai, la quantité d'iode qui s'est déposée dans le réfrigérant est entraînée dans le ballon avec une solution aqueuse d'iodure de potassium à 20 % (15 cm^3) puis avec de l'eau distillée. La totalité de l'iode libérée est dosée au moyen d'une solution 0,1 N de thiosulfate de sodium. Trois dosages sont faits pour chaque surfactif.

Parallèlement, un témoin sans émulsionnant est réalisé dans les mêmes conditions avec le même acide iodhydrique et le même gaz carbonique.

1.4) Calculs.

Le pourcentage d'oxyde d'éthylène dans le surfactif est donné par la formule :

$$0,0127 (N - N') \frac{x \ 44}{254} \frac{x \ 100}{x \ p.e.}$$

N = nombre de ml de thiosulfate pour le dosage,
N' = nombre de ml de thiosulfate pour le témoin,
44 = poids moléculaire de l'oxyde d'éthylène,
254 = poids moléculaire de l'iode,
p.e. = prise d'essai en g.

Les résultats sont indiqués dans le tableau n° 24. Il apparaît nettement que le pourcentage d'oxyde d'éthylène trouvé pour chacun des surfactifs est proche de celui annoncé. Dans ces conditions, les HLB calculés à partir des résultats obtenus sont également très proches des HLB théoriques.

2) Surfactifs à liaison ester.

La formule utilisée est : $HLB = 20 \left(1 - \frac{IS}{IA}\right)$

IS = indice de saponification de l'émulsifiant,
IA = indice d'acide de l'acide combiné dans l'émulsifiant.

2.1) Détermination de l'indice de saponification de l'ester.

Cet indice a été déterminé selon la méthode de la Pharmacopée Française. Toutefois, afin d'augmenter la température de la réaction, du toluène (10 ml) a été ajouté.

2.2) Détermination de l'indice d'acide de l'acide combiné dans le surfactif.

Lors de ce travail, il n'a pas été tenu compte du fait que celui-ci est très souvent un mélange. Pour les "stéarates" par exemple, c'est l'indice de l'acide stéarique qui a été pris en considération.

Emulsionnants (BRIJ)	30	35	52	56	58	72	76	78	92	96	98
Pourcentage en oxyde d'éthylène	46,64	82,35	28,66	63,14	77,31	25,16	61,15	75,06	24,69	61,71	76,90
HLB déterminé	9,3	16,6	5,7	12,6	15,5	5,0	12,2	15,0	4,9	12,3	15,4
HLB théorique	9,7	16,9	5,3	12,9	15,7	4,9	12,4	15,3	4,9	12,4	15,3
Ecart	-0,4	-0,3	+0,4	-0,3	-0,2	+0,1	-0,2	-0,3	0	-0,1	+0,1

Tableau n° 24

Pourcentage en oxyde d'éthylène des éthers polyoxyéthylénés.

Les résultats sont indiqués dans le tableau n° 25.
Comme pour les surfactifs à liaison éther les valeurs trouvées sont proches de celles annoncées.

Emulsionnants	SPAN 20	SPAN 40	SPAN 60	SPAN 80	MYRJ 49	TEGO- MULS	STEARATE DE DIETHYLENE GLYCOL
Indice de saponification	155	138	148	148	49	164	150
Indice d'acide	280	219	197	199	197	197	197
HLB déterminé	8,9	7,4	5,0	5,1	15,9	3,4	4,8
HLB théorique	8,6	6,7	6,7	4,3	15	3,8	4,7
Ecart	+0,3	+0,7	-1,7	+0,8	+0,9	-0,4	+0,1

Tableau n° 25

Indices d'acide et de saponification des surfactifs à liaison ester.

III - PREPARATION DES EMULSIONS

La formule utilisée pour cette étude est celle décrite lors de la détermination du HLB critique de l'huile de vaseline. Elle n'est reproduite dans ce chapitre que pour mémoire.

Huile de vaseline	100 g.	20 %
Emulsionnants	(lipophile x g.) (hydrophile (25-x) g.	5 %
Eau déminéralisée	375 g.	75 %.

Le mode opératoire est également celui de la méthode standard. Toutes les séries d'émulsions ont été préparées avec le même pourcentage de phase huileuse (20 %) et d'émulsionnants (5 %) et ne diffèrent entre elles, comme il a été dit précédemment, que par la nature des surfactifs utilisés. Le HLB critique, dans tous les cas, a été déterminé en effectuant les mesures suivantes : stabilité à la centrifugation, viscosité et taille des particules.

IV - EXPOSE DES RESULTATS

Afin d'apprécier l'influence de la nature des émulsionnants quatre groupes d'expériences ont été réalisés.

1) Groupe A

Dans ce groupe treize séries d'émulsions sont préparées en utilisant, dans tous les cas, le même émulsionnant lipophile : le BRIJ 52 (HLB = 5,7) (éther polyoxyéthyléné de l'alcool cétylique à deux groupements oxyde d'éthylène). Cet émulsionnant est associé à 13 émulsionnants hydrophiles différant entre eux par les points suivants :

- nature de la partie lipophile de C_{12} à C_{18} , saturée ou insaturée;
- nature de la partie hydrophile : polyoxyéthylène glycol, sorbitanne polyoxyéthyléné.
- nature de la liaison unissant la partie hydrophile à la partie lipophile : liaison éther ou liaison ester.

A la suite des résultats obtenus, trois conclusions principales s'imposent.

1. La valeur du HLB critique (tableau n° 26) est peu influencée par l'émulsionnant hydrophile associé au BRIJ 52.

2. Dans toutes les séries, quel que soit l'émulsionnant hydrophile, figurent les trois groupes habituels de produits.

- Aux bas HLB, des émulsions de consistance élevée. Ces produits stables envers le crémage sont en fait des dispersions d'huile dans un réseau plus rigide de coagel. Ils présentent le phénomène de coalescence à une température de 50°C.

- Aux HLB intermédiaires des émulsions fluides stables correspondant à la zone du HLB critique.

GROUPE A	HLB critique		HLB critique	
	DAVIES	DAVIES	DAVIES	linéaire
BRIJ 52	9,5			-
BRIJ 30	7	3,3		-
BRIJ 52	8,5	3,1		9,2-9,4
BRIJ 56	7,5	3		9,2-9,4
BRIJ 58	8,5	2,8		9 -9,2
BRIJ 76	8	3,4		-
BRIJ 78	8,5	2,5		-
BRIJ 96	7,5	3,4		-
BRIJ 98	8	6,1		-
TWEEN 20	8,5	6,8		-
TWEEN 40	8,5	6,8		-
TWEEN 60	8,5	6,6		-
TWEEN 80				-
Stéarate de polyoxyéthylène-glycol	9	4,5		-

Tableau n° 26

HLB critiques GRIFFIN, DAVIES et linéaire trouvés pour l'huile de vaseline épaisse avec les émulsionnants du groupe A.

- Aux HLB élevés, des émulsions fluides présentant dès la fabrication un crémage plus ou moins important.

Le type de liaison en particulier éther ou ester paraît avoir peu d'influence sur la valeur même du HLB critique. Egale à 8,5 dans la plupart des séries, cette valeur n'est nettement modifiée que dans deux cas :

- Lorsque l'émulsifiant hydrophile est un dérivé laurylique (BRIJ 30) ;

- Lorsque la chaîne polyoxyéthylénée de l'émulsifiant hydrophile est très importante. C'est le cas avec tous les éthers contenant au moins vingt groupements oxyde d'éthylène tels que les BRIJ 35, 58, 78 et 98.

Avec le premier émulsifiant le HLB critique est plus élevé (9,5 au lieu de 8,5), avec les autres au contraire, il est plus faible puisqu'il se situe au voisinage de 7,5.

3. Il est difficile d'apprécier clairement l'influence de la nature du surfactif hydrophile sur les caractères (stabilité, viscosité, taille des particules) des émulsions obtenues aux différents HLB. Ceci n'était pas le but principal de ce travail, et, pour conclure plus précisément, il faudrait multiplier le nombre des expériences et des mesures. Quelques remarques peuvent cependant être faites.

. Au niveau du HLB critique, les caractères de l'émulsion obtenue sont sensiblement les mêmes quel que soit l'émulsifiant hydrophile associé au BRIJ 52. La viscosité est très faible (de l'ordre de quelques centipoises à 20°C). La taille des particules est inférieure à 0,5 μ . L'émulsion est stable à la centrifugation (4500 tours/minute).

. Pour les autres HLB il n'est possible de conclure que pour la taille des particules et la stabilité.

La figure n° 68 rassemble les courbes obtenues pour la taille des particules avec quelques couples d'émulsifiants pour lesquels le HLB critique a été trouvé entre 8,5 et 9. Il apparaît nettement que la taille des particules aux différents HLB est peu influencée par la nature du surfactif hydrophile.

La figure n° 69 représente les courbes de stabilité à la centrifugation à 4500 tours/minute obtenues avec les mêmes couples d'émulsifiants. Il apparaît également que la stabilité aux différents HLB varie peu suivant la nature du surfactif hydrophile.

Dans le domaine de la viscosité, en revanche, aucune conclusion précise ne peut être apportée car les mesures (voir remarque page 164) ont été faites dans des conditions différentes suivant les séries. Il est toutefois possible de noter que le surfactif lipophile étant le même, la rigidité des dispersions dans du coagel obtenues à bas HLB est sensiblement identique dans toutes les séries.

2) Groupe B

Dans ce groupe neuf séries d'émulsions sont préparées en utilisant toujours le même surfactif hydrophile, le BRIJ 56 (HLB 12,9) (éther polyoxyéthyléné de l'alcool cétylique à dix groupements oxyde d'éthylène). Il est associé à neuf surfactifs lipophiles différant entre eux par l'un ou l'autre des points signalés dans le groupe précédent.

A partir des résultats obtenus il est possible de tirer les conclusions suivantes:

1. La valeur du HLB critique varie apparemment plus que dans le groupe précédent (tableau n° 27). Cette valeur reste égale à 8,5 dans tous les cas où le surfactif lipophile associé au BRIJ 56 est un éther de polyoxyéthylène-glycol à deux groupements oxyde d'éthylène. Elle est nettement modifiée en revanche

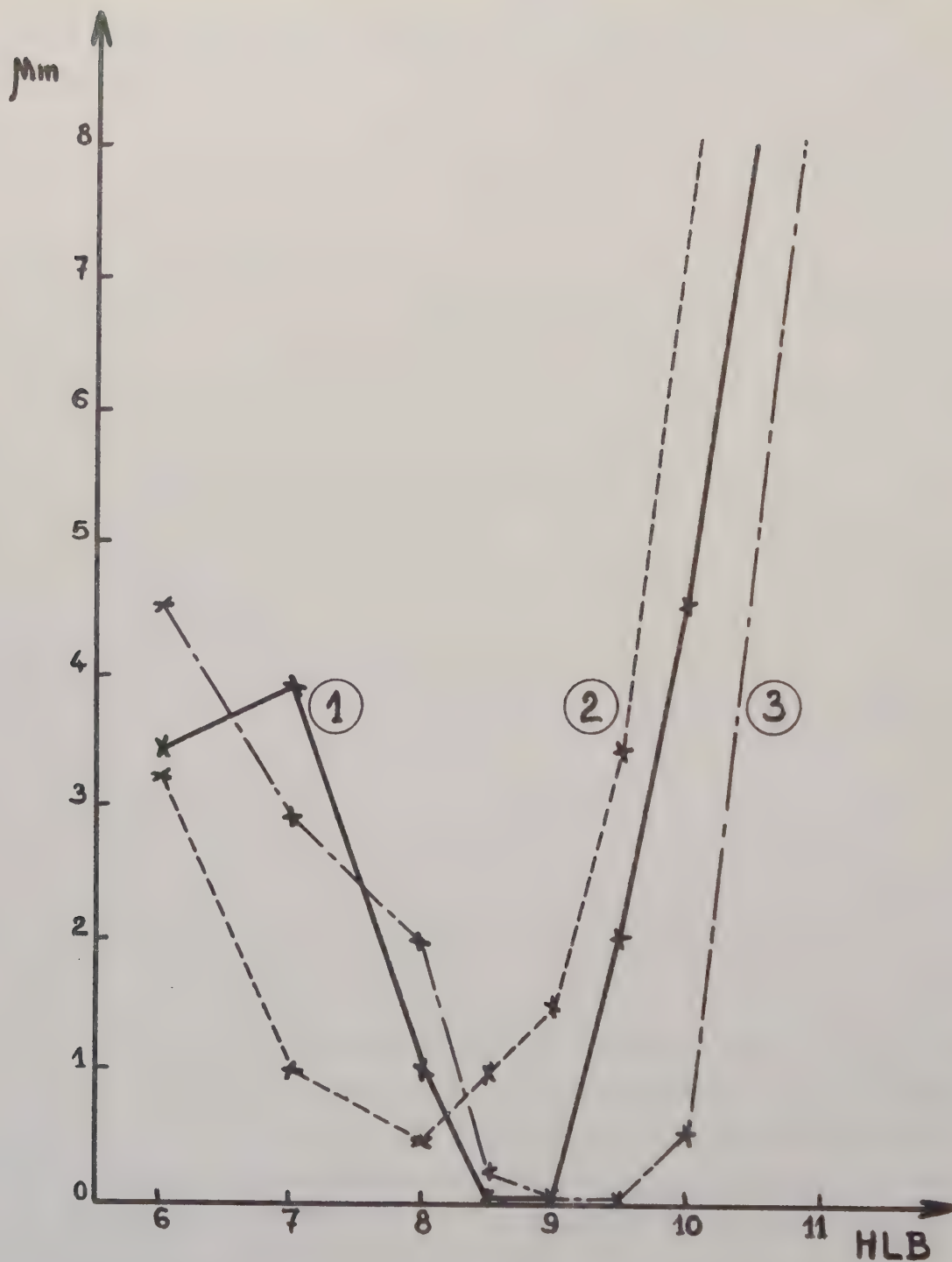


Figure n° 68 : Taille des particules des émulsions en fonction du HLB. Etude de l'influence de la nature chimique : BRIJ 52 - TWEEN 60 (1) , BRIJ 52 - BRIJ 78 (2) , BRIJ 52 - MYRJ 49 (3).

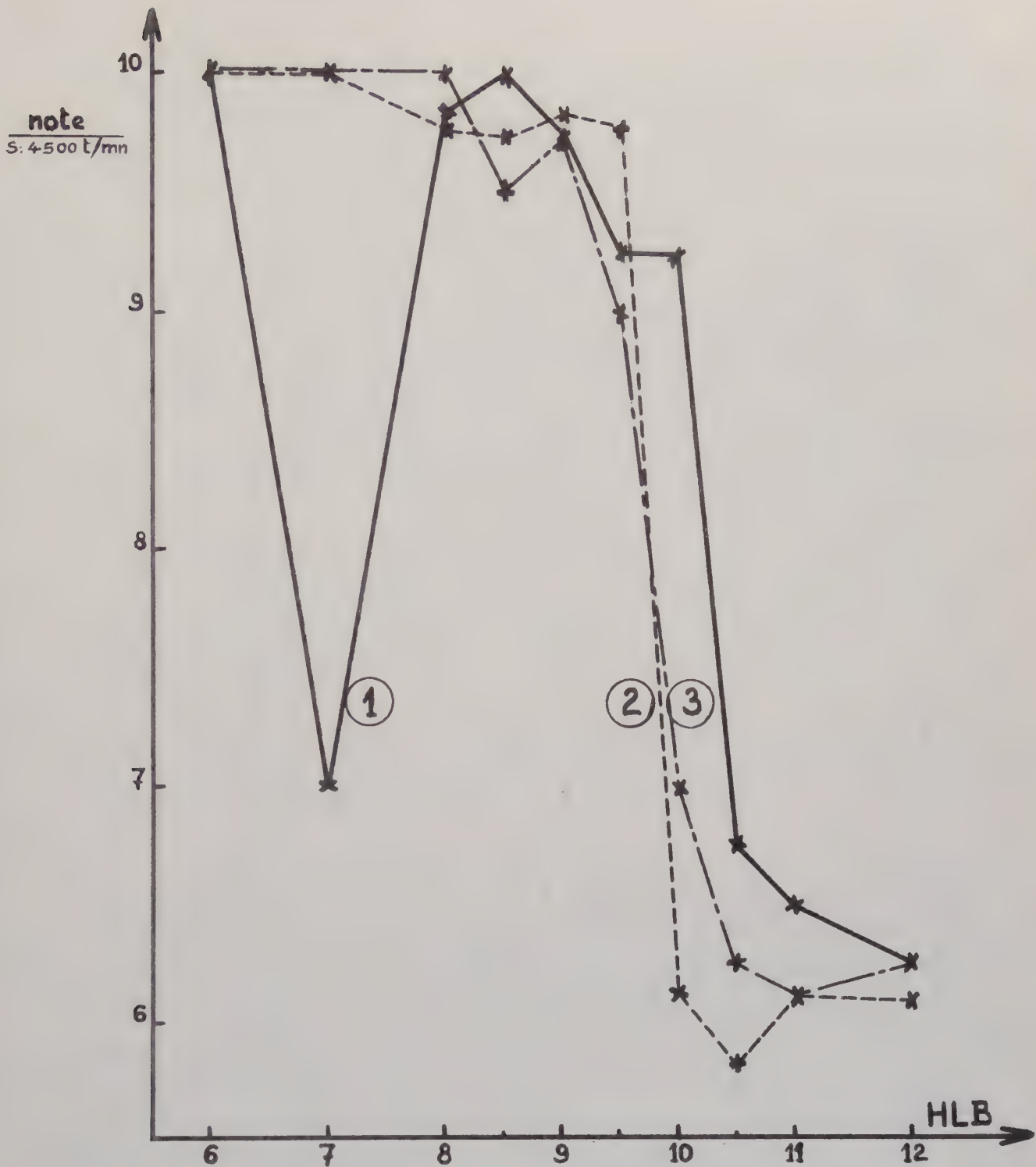


Figure n° 69 : Stabilité à la centrifugation des émulsions en fonction du HLB. Etude de l'influence de la nature chimique : BRIJ 52 - TWEEN 60 (1) , BRIJ 52 - BRIJ 78 (2) , BRIJ 52 - MYRJ 49 (3).

GROUPE B	HLB critique			HLB critique DAVIES	HLB critique linéaire
		GRIFFIN			
BRIJ 56	BRIJ 52	8,5	3,1	9,2-9,4	
BRIJ 56	BRIJ 72	8,5	2,6	-	
BRIJ 56	BRIJ 92	8,5	1,7	-	
BRIJ 56	SPAN 20	11	6,3	-	
BRIJ 56	SPAN 40	10,5	5,4	-	
BRIJ 56	SPAN 60	10	5	-	
BRIJ 56	SPAN 80	9,5	4,8	-	
BRIJ 56	Stéarate de diéthylène-glycol	6,5	3,5	-	
BRIJ 56	Stéarate de glycérol	10	3,3	-	

Tableau n° 27

HLB critiques GRIFFIN, DAVIES et linéaire trouvés pour l'huile de vaseline
épaisse avec les émulsionnants du groupe B.

lorsque l'émulsionnant lipophile est un ester de sorbitanne ou de glycérol, c'est-à-dire un surfactif non polyoxyéthyléné. Avec des émulsionnants de ce type, le HLB critique s'élève nettement, il se situe entre 9,5 et 11.

2. Comme dans le groupe A, trois types de produits sont obtenus. Cependant, lorsque l'émulsionnant lipophile est liquide (BRIJ 92 par exemple) la zone des émulsions de viscosité élevée est remplacée par une zone d'émulsions instables présentant le phénomène de coalescence dès la température ordinaire.

3. L'influence de la nature du surfactif lipophile sur les caractères des émulsions peut être résumée de la façon suivante :

- . Au niveau du HLB critique les caractères de l'émulsion obtenue, comme dans le groupe A, sont sensiblement les mêmes quel que soit l'émulsionnant lipophile associé au BRIJ 56.

- . Au niveau des autres HLB, comme dans le groupe précédent, il n'est possible de conclure que pour la taille des particules et la stabilité à la centrifugation.

Les courbes représentant la taille des particules et la stabilité en fonction du HLB sont analogues, quel que soit le surfactif associé au BRIJ 52. Les seules différences importantes apparaissent dans le cas où l'émulsionnant hydrophile est liquide (BRIJ 92 - SPAN 80). Comme il a déjà été dit, les produits obtenus aux bas HLB sont alors instables à la centrifugation (figure n° 70).

3) Groupe C

Dans ce groupe les deux émulsionnants associés ne diffèrent entre eux que par leur partie hydrophile. En revanche, leur partie lipophile est la même : même alcool dans les éthers, même acide dans les esters.

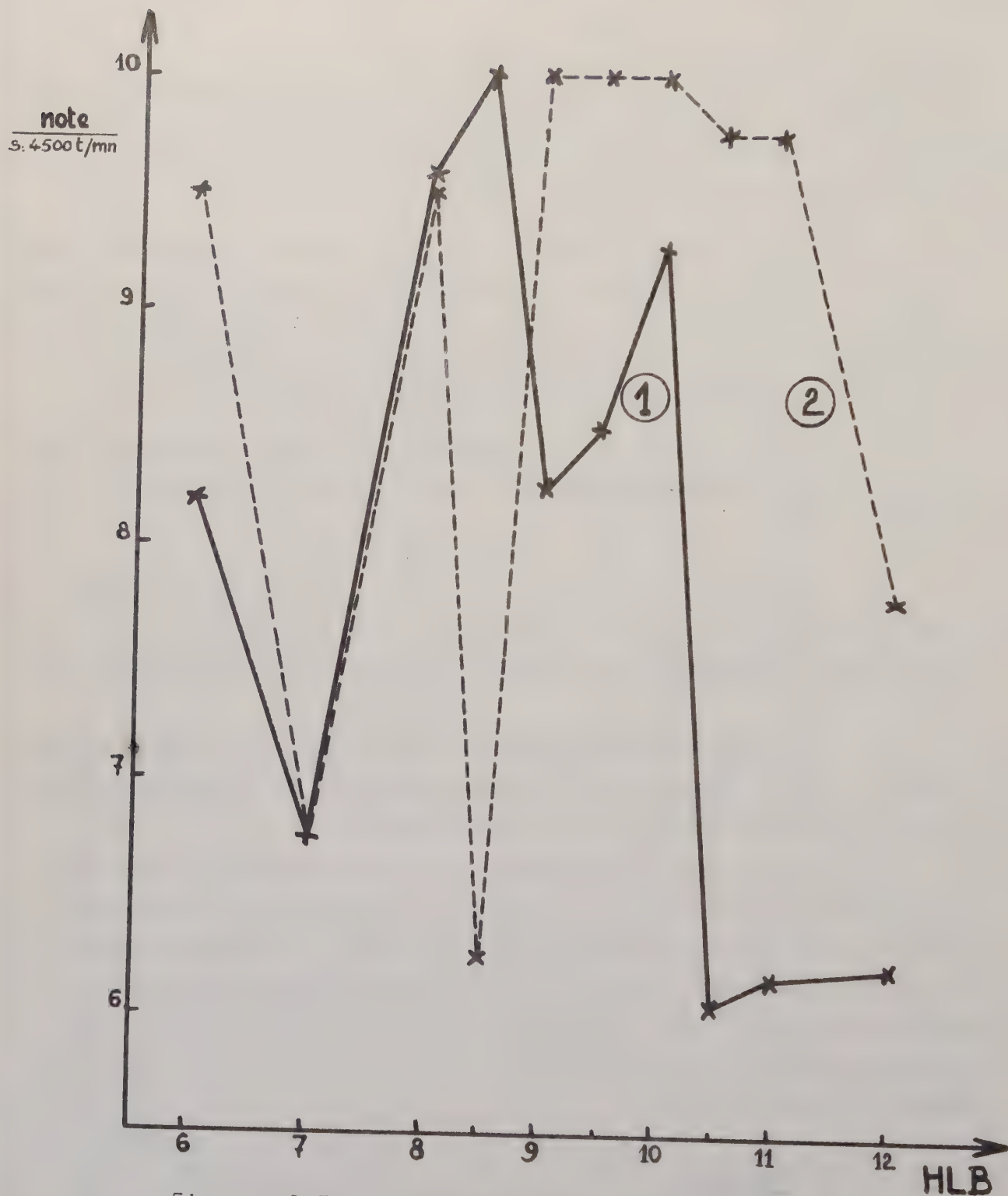


Figure n° 70 : Stabilité à la centrifugation des émulsions en fonction du HLB. Etude de l'influence de la nature chimique : BRIJ 56 - BRIJ 92 (1) , BRIJ 56 - SPAN 80 (2).

Les résultats confirment ceux obtenus dans les groupes précédents. Le HLB critique n'est modifié qu'avec certains émulsionnants (tableau n° 28).

Cette valeur varie essentiellement avec les éthers de polyoxyéthylène-glycols riches en groupements oxyde d'éthylène (BRIJ 58, 78, 98) et avec les esters de sorbitanne non polyoxyéthylénés (SPANS). La figure n° 71 représente à titre d'exemple les caractères de la série obtenue avec le couple BRIJ 72 - BRIJ 78 (HLB critique = 7,5). L'un des faits les plus intéressants à noter concerne la taille des particules. Celle-ci, de part et d'autre du HLB critique, est nettement moins importante avec les couples à base d'éthers de polyoxyéthylène-glycols (BRIJ) qu'avec ceux à base d'esters de sorbitanne (SPAN et TWEEN) (figure n° 72).

4) Groupe D

Les deux surfactifs associés dans chaque série peuvent différer à la fois par leur partie lipophile ou hydrophile et par le type de liaison qui unit ces dernières.

Les conclusions à tirer sont analogues à celles signalées pour les groupes précédents.

Les valeurs trouvées pour le HLB critique figurent dans le tableau n° 29.

Les figures n° 73 et 74 représentent, à titre d'exemple, les caractères des émulsions obtenues avec quelques couples d'émulsionnants. Il est intéressant de noter la faible viscosité et l'instabilité des émulsions obtenues avec le couple stéarate de glycérol - stéarate de polyoxyéthylène-glycol (figure n° 75).

GROUPE C		HLB critique GRIFFIN	HLB critique DAVIES	HLB critique linéaire
BRIJ 52	BRIJ 56	8,5	3,1	9,2-9,4
BRIJ 52	BRIJ 58	7,5	3	9,2-9,4
BRIJ 72	BRIJ 76	8,5	2,3	9 -9,2
BRIJ 72	BRIJ 78	7,5	3,1	9,2-9,4
BRIJ 92	BRIJ 96	8,5	1,1	-
BRIJ 92	BRIJ 98	7	0,7	12,9
SPAN 20	TWEEN 20	12	13,1	-
SPAN 40	TWEEN 40	12	13,1	-
SPAN 60	TWEEN 60	11	12,4	-
SPAN 80	TWEEN 80	10,5	11,3	-

Tableau n° 26

HLB critiques GRIFFIN, DAVIES et linéaire trouvés pour l'huile de vaseline
épaisse avec les émulsionnants du groupe C.

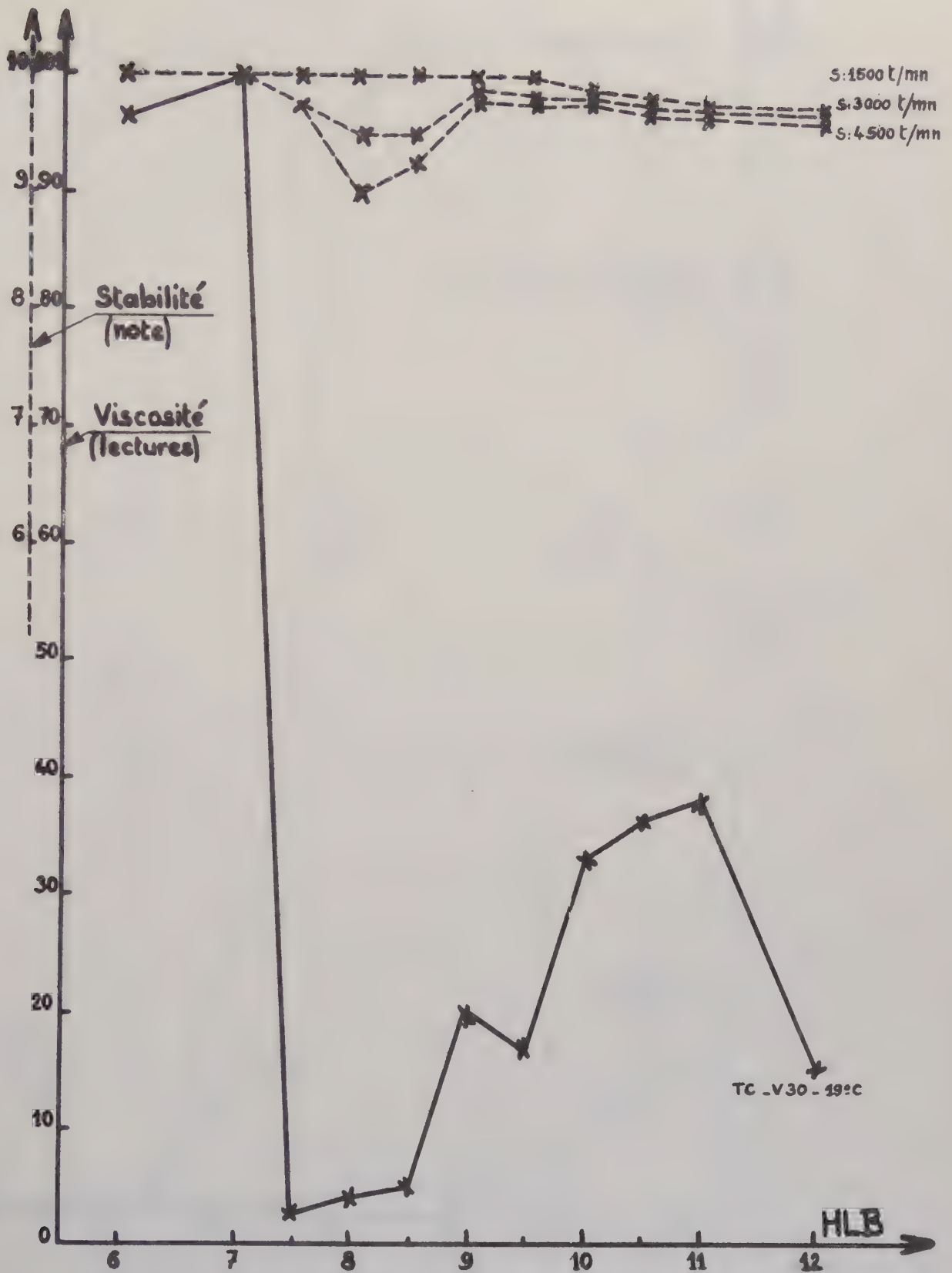


Figure n° 71 : Stabilité à la centrifugation, viscosité des émulsions en fonction du HLB. Etude de l'influence de la nature chimique des émulsifiants : BRIJ 72 - BRIJ 78.

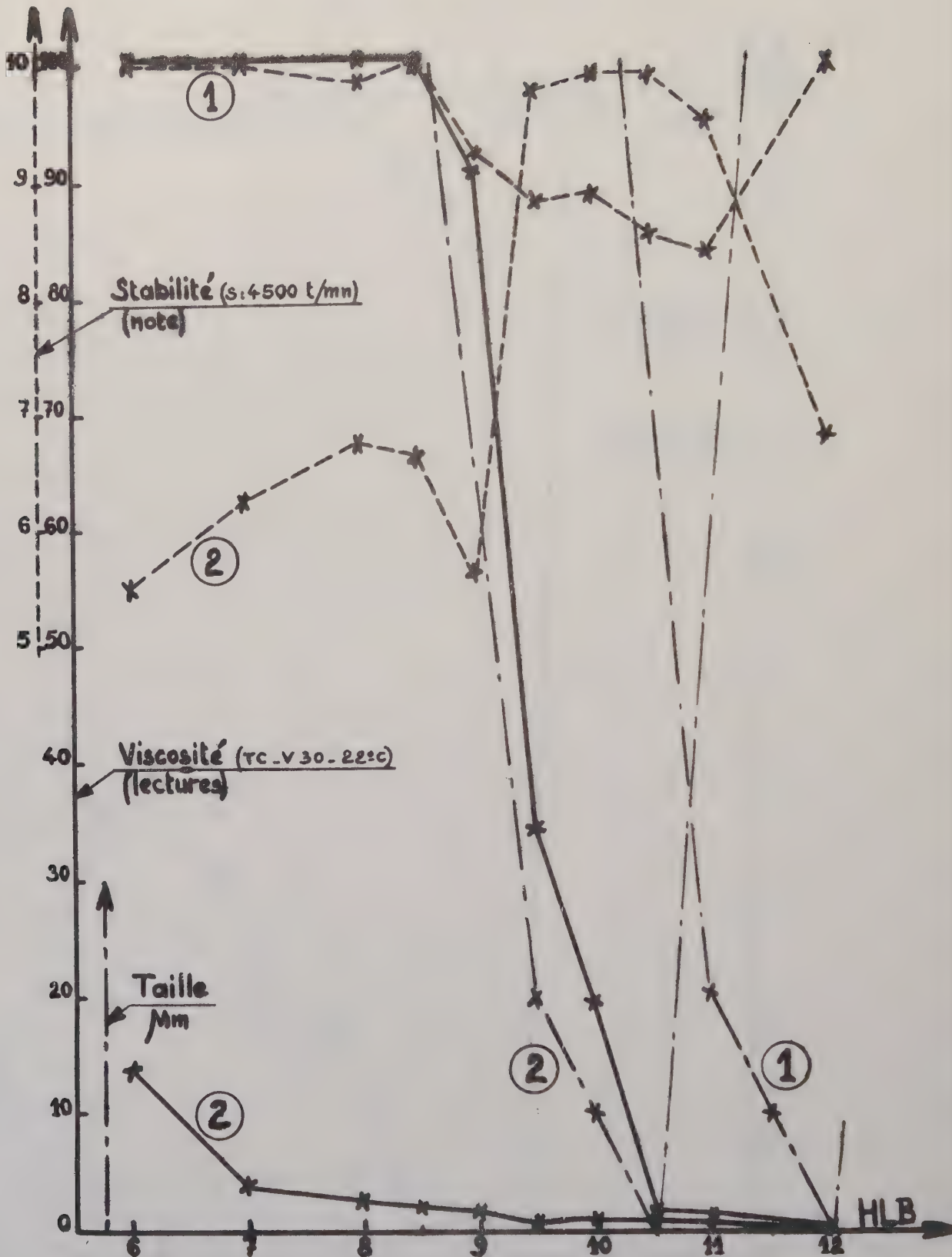


Figure n° 72 : Stabilité à la centrifugation, viscosité et taille des particules des émulsions en fonction du HLB. Etude de l'influence de la nature chimique des émulsifiants : SPAN 40 - TWEEN 40 (1) , SPAN 80 - TWEEN 80 (2).

GRUPE D	HLB critique GRIFFIN	HLB critique DAVIES	HLB critique linéaire
BRIJ 72	MYRJ 49	9	4
BRIJ 72	BRIJ 35	7	2,7
BRIJ 72	TWEEN 40	8,5	6,6
BRIJ 92	BRIJ 78	7,5	1,6
BRIJ 92	TWEEN 80	8,5	5,2
BRIJ 92	BRIJ 35	7	1,3
Stéarate de diéthylène-glycol	Stéarate de poly- oxyéthylène-glycol	8,5	4,8
Stéarate de glycérol	Stéarate de poly- oxyéthylène-glycol	11	5,7

Tableau n° 29

HLB critiques GRIFFIN, DAVIES et linéaire trouvés pour l'huile de vaseline épaisse avec les émulsionnants du groupe D.

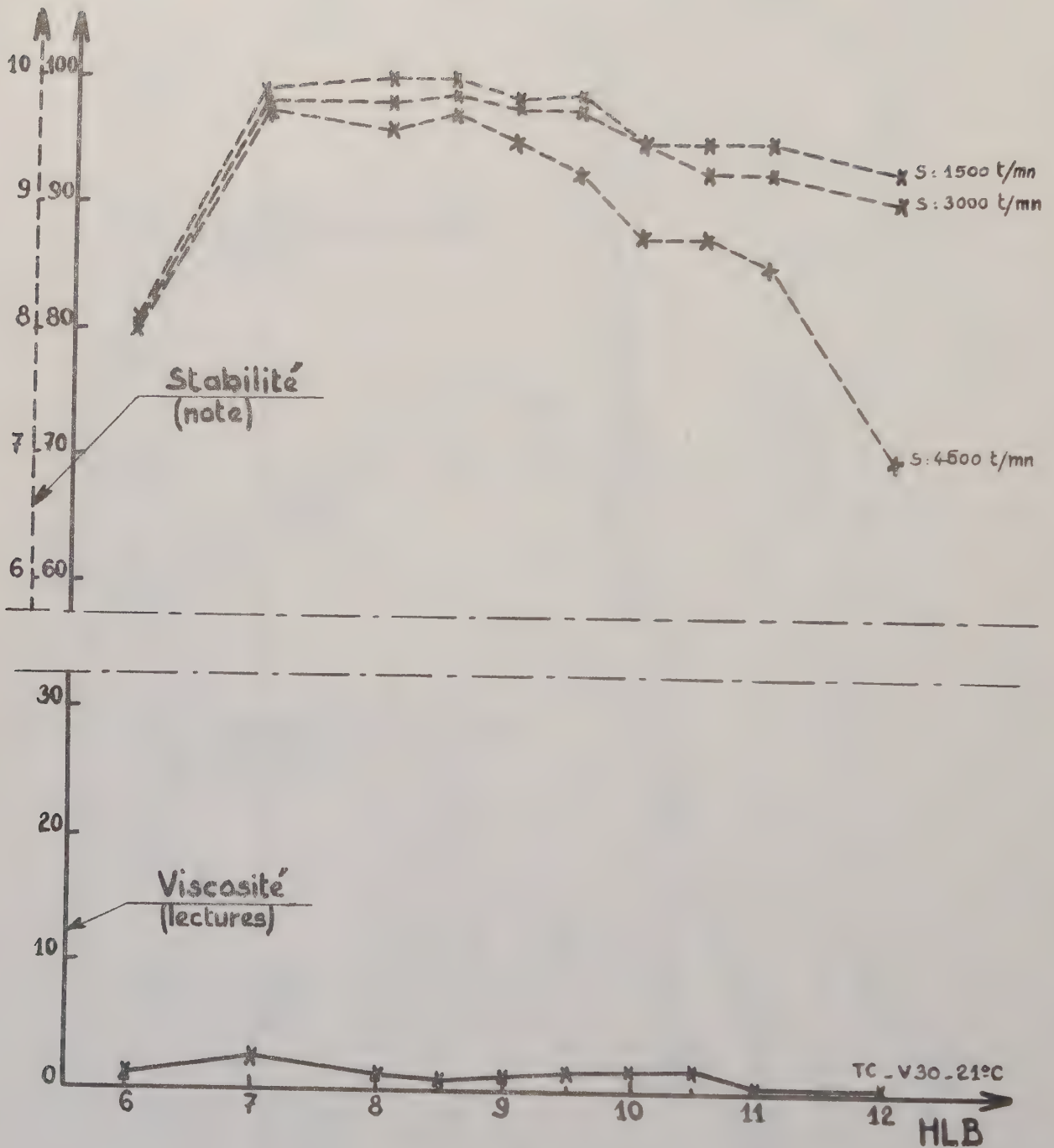


Figure n° 73 : Stabilité à la centrifugation et viscosité des émulsions en fonction du HLB. Etude de l'influence de la nature chimique des émulsionnants : BRIJ 92 - BRIJ 78.

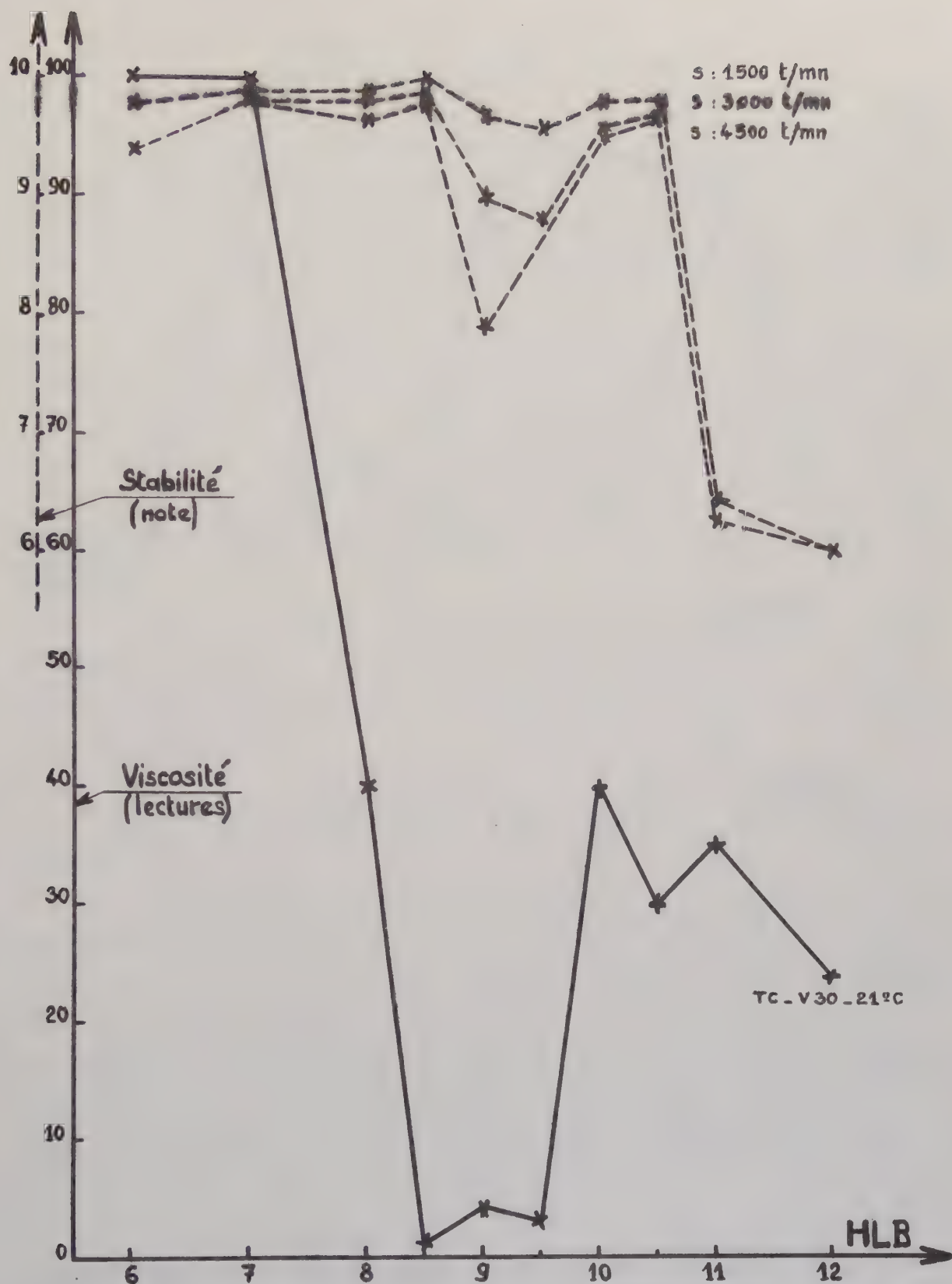


Figure n° 74 : Stabilité à la centrifugation et viscosité des émulsions en fonction du HLB. Etude de l'influence de la nature chimique des émulsifiants : Stéarate de diéthylène-glycol et MYRJ 49.

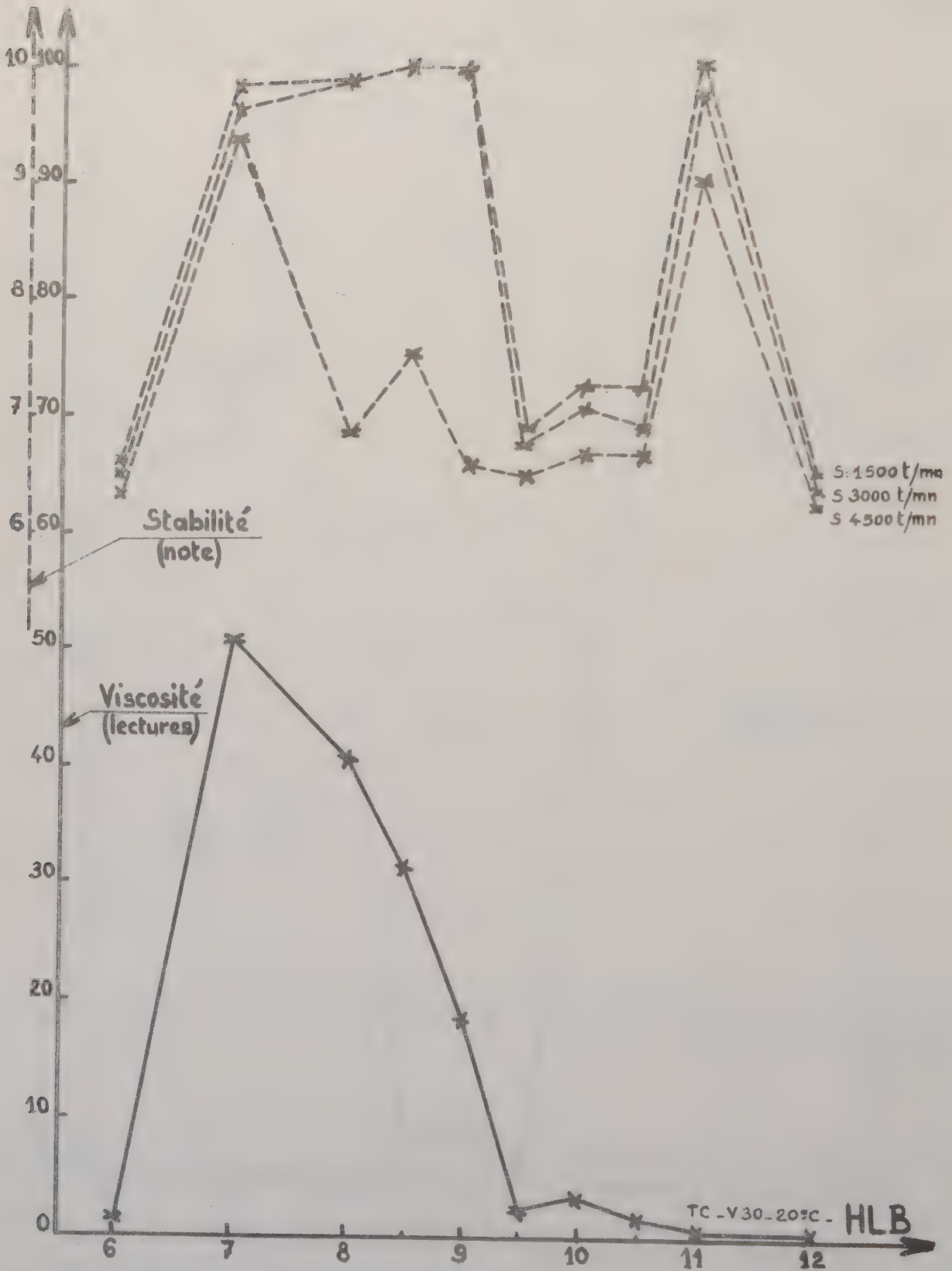


Figure n° 75 : Stabilité à la centrifugation et viscosité des émulsions en fonction du HLB. Etude de la nature chimique des émulsifiants : Stéarate de glycérol - Stéarate de polyoxyéthylène-glycol.

V - INTERPRETATION DES RESULTATS

Les valeurs trouvées pour le HLB critique de l'huile de vaseline avec les différents couples d'émulsifiants s'étendent entre 7 et 12. Cette variation de cinq unités HLB peut s'expliquer de différentes façons.

Il est possible d'abord de penser qu'en fait le HLB critique de l'huile considérée est constant mais que les HLB de GRIFFIN, bien que leurs valeurs aient été précisément déterminées au début de ce travail, ne reflètent pas l'hydrophilie réelle des émulsifiants. A ce titre, il est intéressant de comparer entre eux les différents systèmes de HLB actuellement proposés (52)(83)(90).

Une autre hypothèse consiste, soit à mettre en cause le principe de l'additivité des HLB, soit enfin à admettre que le HLB critique d'une huile peut réellement varier avec la nature des émulsifiants.

1 - Etude de la première hypothèse : Comparaison des différents systèmes HLB.

Actuellement, comme il a été dit dans la deuxième partie concernant les travaux sur le HLB, trois systèmes principaux sont proposés : Celui de GRIFFIN, celui de DAVIES et celui de RIMLINGER.

- Le système GRIFFIN repose sur plusieurs définitions mais, notamment dans le cas des éthers de polyoxyéthylène-glycols, il a essentiellement une base pondérale. Le HLB (voir page 97) est égal au cinquième du pourcentage en poids d'oxyde d'éthylène dans la molécule :

$$HLB = \frac{E}{5} \qquad E = \frac{O E \times 100}{P M} .$$

Une telle définition, comme il a déjà été dit, implique que dans ce système (figure n° 10 page 97) la courbe représentant le HLB en fonction du nombre de groupements oxyde d'éthylène dans la molécule est une courbe asymptote.

- Dans les systèmes de DAVIES et de RIMLINGER, en revanche, la relation représentant le HLB en fonction du nombre de groupements oxyde d'éthylène dans la molécule est linéaire (pages 102 et 109) ; la différence entre les deux systèmes porte uniquement sur des valeurs numériques.

Les HLB critiques obtenus pour chaque série avec les trois systèmes, sont inscrits dans les tableaux n^{os} 26 - 27 - 28 et 29. En admettant que le HLB critique de l'huile étudiée est constant, il est possible de dégager les conclusions suivantes :

1 - 1 . Les HLB proposés par GRIFFIN et RIMLINGER correspondent mieux dans l'ensemble à l'hydrophilie réelle des émulsionnants utilisés, que ceux proposés par DAVIES. Avec ce dernier système, en effet , les chiffres trouvés pour le HLB critique présentent une dispersion nettement plus grande. Le HLB critique s'étend alors sur 12,4 unités HLB.

1 - 2 . Les HLB proposés par RIMLINGER dans le cas des éthers d'alcools et de polyoxyéthylène-glycols paraissent plus exacts que ceux attribués par GRIFFIN.

Les résultats obtenus tendent en particulier à prouver que le HLB de ces émulsionnants est une fonction linéaire du nombre de groupements oxyde d'éthylène présent dans leur molécule. A l'appui de cette thèse figure notamment le cas des émulsions préparées avec les éthers de polyoxyéthylène-glycols contenant 20 groupements oxyde d'éthylène et plus (BRIJ 35, 58, 76 et 98).

Avec ces surfactifs, le HLB critique trouvé pour l'huile de vaseline est nettement inférieur à la valeur habituelle (7,5 au lieu de 8,5). S'il est admis que le HLB critique est constant,

ce résultat ne peut s'expliquer qu'en considérant que le HLB de ces émulsifiants est plus élevé que ne l'indique le système de GRIFFIN (1). Ceci semble pouvoir être imputé au caractère asymptotique de ce dernier.

La linéarité du HLB, quelle que soit l'importance de la chaîne polyoxyéthylénée, tend à prouver que l'hydrophilie des groupements oxyde d'éthylène n'est pas affectée par le changement de configuration qui se produit pour ces chaînes, à partir d'un certain degré de polymérisation, lesquelles passent de la configuration zig-zag à la configuration méandre. Il est vrai que dans le cas des surfactifs polyoxyéthylénés en solution le degré de polymérisation à partir duquel, a lieu cette modification, est encore mal précisé.

1 - 3 . L'ensemble des résultats obtenus au cours de ce travail paraît indiquer, en outre, que l'hydrophilie d'un même groupement n'est pas toujours la même ; elle est vraisemblablement influencée dans certains cas par la nature du reste de la molécule et notamment par la nature des groupements voisins.

Une telle possibilité a déjà été envisagée par DAVIES et RIMLINGER. Ainsi, DAVIES donne une valeur particulière au groupement COO des esters de sorbitanne. RIMLINGER, de son côté, admet que la lipophilie du groupement CH_2 n'est pas identique selon que ce groupement figure dans un éther ou dans un ester.

Une telle conclusion paraît pouvoir être étendue à d'autres cas. Elle semble pouvoir l'être par exemple aux éléments du noyau sorbitanne. Les résultats de ce travail, en effet, tendent à prouver que tous les esters de sorbitanne sont sûrement plus lipophiles que ne l'indique le HLB de GRIFFIN et que ne l'indique aussi ceux obtenus en additionnant les "nombre de groupe" proposés par DAVIES.

(1) Très récemment HEUSCH (198), grâce à des mesures de tension superficielle et de pression de film, a également montré qu'il fallait apporter un correctif aux formules proposées par GRIFFIN.

La même remarque peut être formulée pour le stéarate de glycérol, dont la lipophilie semble également plus élevée que ne l'indiquent les HLB de GRIFFIN ou DAVIES. Pour ce surfactif, il est plausible de penser que l'hydrophilie des deux OH est influencée par leur position en α .

2°/ Etude de la deuxième hypothèse : Mise en cause de l'additivité des HLB ou de la constance du HLB critique.

Deux autres explications peuvent être apportées aux différentes valeurs trouvées pour le HLB critique de l'huile de vaseline en fonction de la nature des émulsifiants. Il peut être admis, contrairement aux conclusions qui viennent d'être formulées, que les HLB de GRIFFIN reflètent bien l'hydrophilie réelle des surfactifs utilisés mais il devient alors nécessaire de mettre en cause, soit l'additivité des HLB, soit la constance du HLB critique. L'additivité des HLB a été critiquée, notamment par OHBA (110), RACZ et ORBAN (112). Elle ne peut être totalement admise que si dans un mélange d'émulsifiants, chaque produit se comporte d'une façon indépendante. Or, il est certain qu'au niveau du film interfacial les deux émulsifiants sont unis par des liaisons intermoléculaires telles que les ponts hydrogène ou des forces de VAN DER WAALS.

De même, la valeur du HLB critique d'une huile peut varier du fait qu'il y a nécessairement des liaisons entre la phase huileuse et les émulsifiants.

Dans le présent travail ce sont surtout les résultats des groupes C et D qui mettent en cause, soit l'additivité des HLB, soit la constance du HLB critique. En prenant pour HLB critique de l'huile de vaseline la valeur 8,5, et comme émulsifiant étalon, soit le BRIJ 52, soit le BRIJ 56, il est possible à l'aide des résultats des groupes A et B, inscrits dans les tableaux n^{os} 26 et 27, de déterminer pour chaque émulsifiant un HLB expérimental.

Si l'étalon est le BRIJ 52, il suffit d'utiliser la formule :

$$8,5 = \frac{5,3 \cdot P}{25} + \frac{p' \cdot x}{25}$$

x = HLB expérimental du deuxième surfactif ,

P = poids de BRIJ 52 dans l'émulsion présentant les caractères du HLB critique ,

p' = poids du deuxième surfactif dans la même émulsion.

Avec le BRIJ 56, la même formule est utilisée en remplaçant 5,3 par 12,9.

Les HLB expérimentaux déterminés de cette façon sont inscrits dans le tableau n° 30 .

Ces HLB expérimentaux ont été utilisés pour calculer le HLB critique de l'huile de vaseline dans les expériences des groupes C et D.

Les résultats obtenus (HLB critiques expérimentaux) sont inscrits dans le tableau n° 31.

Ils permettent de voir, que, dans ces conditions, le HLB critique est plus constant qu'en utilisant les HLB de GRIFFIN, mais certaines variations sont encore enregistrées.

Il apparaît en particulier une nette différence suivant que le surfactif lipophile est un éther de polyoxyéthylène-glycol ou un ester de sorbitanne.

Le HLB des surfactifs ne pouvant plus être mis en cause, ces différences ne peuvent s'expliquer qu'en admettant, soit une additivité non absolue des HLB, soit certains changements du HLB critique en fonction de la nature des émulsionnants.

HLB Expérimentaux		HLB Théoriques	HLB Expérimentaux		HLB Théoriques
BRIJ 30	8,7	9,7	SPAN 20	2,9	8,6
BRIJ 35	27,1	16,9	SPAN 40	1,5	6,7
BRIJ 52	5,3	5,3	SPAN 60	0,50	4,7
BRIJ 56	12,9	12,9	SPAN 80	1,8	4,3
BRIJ 58	24,9	15,7	TWEEN 20	18,8	16,7
BRIJ 72	4,9	4,9	TWEEN 40	15,6	15,6
BRIJ 76	12,4	12,4	TWEEN 60	14,9	14,9
BRIJ 78	17,1	15,3	TWEEN 80	15	15
BRIJ 92	4,9	4,9	Stéarate de diéthylène-glycol	4,7	4,7
BRIJ 96	12,4	12,4	Stéarate de poly- oxyéthylène-glycol	13,7	15
BRIJ 98	15,3	15,3	Stéarate de glycérol	- 0,9	3,8

Tableau n° 30

HLB GRIFFIN expérimentaux et HLB GRIFFIN théoriques : Les HLB expérimentaux sont obtenus en donnant au HLB critique de l'huile la valeur 8,5 et en prenant comme surfactif étalon soit le BRIJ 52, soit le BRIJ 55.

Emulsionnants	HLB critique	Emulsionnants	HLB critique
BRIJ 52-58	8,5	BRIJ 72 - MYRJ 49	8,5
BRIJ 72-76	8,5	BRIJ 72 - BRIJ 35	8,8
BRIJ 72-78	9,1	BRIJ 72 - TWEEN 40	8,5
BRIJ 92-96	8,5	BRIJ 92 - BRIJ 78	8,5
BRIJ 92-98	7	BRIJ 92 - TWEEN 80	8,5
SPAN 20 - TWEEN 20	9,6	Stéarate de diéthylène- glycol - MYRJ 49	8
SPAN 40 - TWEEN 40	9,9	TEGOMULS MS - MYRJ 49	8,5
SPAN 60 - TWEEN 60	9,4		
SPAN 80 - TWEEN 80	9,4		

Tableau n° 31

HLB critiques expérimentaux de l'huile de vaseline épaisse avec différents couples d'émulsionnants.

CONCLUSION

Afin de mieux connaître l'influence de la nature chimique des émulsionnants sur la valeur du HLB critique et sur les caractères des émulsions, trente huit séries d'émulsions, différant entre elles par le couple d'émulsionnants, ont été réalisées.

HLB critique : L'étude qui a été faite du HLB critique d'une huile de vaseline en fonction de la nature des émulsionnants permet d'aboutir aux conclusions suivantes :

- Le HLB des surfactifs polyoxyéthylénés paraît être une fonction linéaire du nombre de groupements oxyde d'éthylène présents dans leur molécule. Ce résultat est en désaccord avec la théorie de GRIFFIN selon laquelle la courbe représentant le HLB en fonction du nombre de groupements oxyde d'éthylène a une allure asymptotique.

- Le HLB des surfactifs peut être calculé comme le font DAVIES et RIMLINGER en attribuant aux différents groupements de la molécule un coefficient donné d'hydrophilie. Toutefois il est certain que la valeur de ce coefficient, pour certains groupements, dépend du reste de la molécule.

- L'additivité des HLB ne semble pas être une règle absolue. Elle peut être considérée comme valable lorsque les deux surfactifs associés sont du même type chimique (éthers de polyoxyéthylène-glycols par exemple). Elle l'est moins lorsque les deux surfactifs appartiennent à des groupes chimiques différents.

- Le HLB critique d'une huile varie probablement avec la nature des émulsionnants. Il semble en particulier qu'il y ait des différences assez importantes suivant que les surfactifs appartiennent au groupe des éthers de polyoxyéthylène-glycols ou au groupe des esters de sorbitane. Dans l'ensemble cependant, le HLB critique d'une huile paraît moins varier avec la nature des émulsionnants qu'avec leur concentration.

- Caractères des émulsions :

- Il est assez difficile d'apprécier avec une grande précision l'influence de la nature des surfactifs sur les caractères (stabilité, viscosité, taille des particules) des émulsions obtenues aux différents HLB. Ceci n'était pas le but principal de ce travail et pour conclure plus précisément il faudrait multiplier le nombre des expériences et des mesures. Quelques remarques intéressantes peuvent cependant être formulées :

- Au niveau du HLB critique les caractères de l'émulsion sont sensiblement les mêmes quel que soit le couple d'émulsionnants utilisé. La viscosité est toujours de l'ordre de celle de la phase dispersante (quelques centipoises à 20°C). La taille des particules est inférieure à 0,5 μ . L'émulsion est stable à la centrifugation (4500/minute).

- Aux HLB inférieurs au HLB critique, avec 5 % d'émulsionnants par rapport au total, les caractères dépendent principalement du surfactif lipophile : si celui-ci est solide il apparaît des produits rigides constitués par des dispersions d'huile dans un réseau de coagel; si celui-ci est liquide il se forme des émulsions instables présentant le phénomène de coalescence.

- Aux HLB plus élevés que le HLB critique, avec 5 % d'émulsionnants, il apparaît dans tous les cas des émulsions huile dans eau présentant un crémage plus ou moins important. Avec l'huile de vaseline il est intéressant de remarquer que la taille des particules de ces émulsions est plus fine lorsque le couple d'émulsionnants est un mélange d'éthers de polyoxyéthylène-glycols que lorsqu'il est un mélange d'esters de sorbitanne plus ou moins polyoxyéthylénés.

De même, les surfactifs dont la chaîne lipophile est en C₁₂ donnent généralement des émulsions moins stables. Ces constatations sont en relation avec la nécessité qu'il y a d'une certaine compatibilité entre la polarité de la phase huileuse

et celle des surfactifs utilisés (187)(194)(198). Le phénomène est complexe car il faut envisager à la fois les qualités du film interfacial (résistance, élasticité, viscosité), la tensioactivité et le pouvoir solubilisant des émulsionnants. Cette complexité explique pourquoi il n'existe encore aucune méthode rationnelle permettant de prévoir les émulsionnants les mieux adaptés aux différentes phases huileuses utilisées.

Chapitre : V

E T U D E R H E O L O G I Q U E

D ' E M U L S I O N S A U H L B C R I T I Q U E

Lors des travaux décrits dans les précédents chapitres, la viscosité des émulsions n'a été déterminée que pour préciser, dans chaque série, la valeur du HLB critique. Pour cette raison, elle n'a pas toujours été effectuée dans les mêmes conditions d'une série à l'autre. Les mesures réalisées ont cependant mis en évidence un certain nombre de points importants qu'il était intéressant de compléter par une étude rhéologique plus précise.

Cette dernière n'a été réalisée que dans le domaine des émulsions présentant les caractères du HLB critique. Elle a eu pour but de vérifier l'influence d'un certain nombre de facteurs sur leurs propriétés rhéologiques. Parmi les facteurs examinés figurent :

- la concentration en émulsionnants,
- la température de fabrication,
- la vitesse de refroidissement,
- la durée d'agitation pendant le refroidissement.

En outre, la rhéologie d'une émulsion a été examinée pendant son refroidissement.

Pour chaque émulsion, un rhéogramme a été établi et, dans tous les cas, la viscosité plastique et le seuil d'écoulement ont été calculés.

I - RAPPELS DU COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DE QUELQUES SUBSTANCES

La rhéologie, définie habituellement comme la science qui étudie la déformation et l'écoulement de la matière, permet de connaître la viscosité de certains corps ou de déterminer leurs comportements rhéologiques (199)(200)(201).

La viscosité exprime la résistance d'un liquide à l'écoulement : plus celle-ci est élevée, plus la viscosité est importante. La résistance à l'écoulement des liquides simples, s'exprime en terme de viscosité absolue ; celle des dispersions est plus complexe et ne s'exprime pas par une simple unité et il devient nécessaire d'établir leurs rhéogrammes.

Selon leur écoulement et leur déformation les produits sont classés en deux catégories :

- les produits newtoniens,
- les produits non-newtoniens.

1 - PRODUITS NEWTONIENS.

Un fluide newtonien ne possède qu'une seule caractéristique rhéologique : la viscosité. Elle se définit en écoulement lamellaire (ou laminaire opposé à l'écoulement tourbillonnaire) comme le rapport de la tension de cisaillement au gradient de vitesse. Dans les mêmes conditions de température et de pression, ce rapport est constant quel que soit le gradient de vitesse tant que l'écoulement reste lamellaire :

$$\eta = \frac{\frac{F}{A}}{\frac{dv}{dr}} = \frac{\tau}{D} .$$

η : coefficient de viscosité ,

F : force appliquée par unité de surface A ,

$\frac{F}{A} = \tau$ = tension de cisaillement (ou effort de cisaillement, ou force de cisaillement ou contrainte de cisaillement : shearing stress), exprimé en dynes/cm².

$\frac{dv}{dr} = D$ = vitesse de cisaillement (ou gradient de vitesse ou taux de cisaillement : rate of shear), exprimé en sec⁻¹.

dv : correspond à la différence de vitesse entre deux plans liquides parallèles,

dr : distance (infinitésimale) entre deux plans liquides.

Pour les liquides newtoniens, la tension de cisaillement augmente proportionnellement à la viscosité et à la vitesse de cisaillement.

$$\tau = \eta D \text{ (loi de NAVIER) ;}$$

η : coefficient de viscosité

« Cette viscosité est la viscosité dynamique. L'unité CGS de viscosité est la poise. Un liquide a une viscosité de une poise si la tension de cisaillement de $1 \frac{\text{dyne}}{\text{cm}^2}$ donne une vitesse de cisaillement de 1 sec^{-1} .

L'expression de viscosité est souvent donnée en terme de centipoise cP, qui vaut 10^{-2} poise. L'inverse de la viscosité est la fluidité.

Dans le cas des liquides newtoniens, la représentation graphique de la tension de cisaillement τ en fonction de la vitesse de cisaillement D est caractérisée par une droite passant par l'origine (figure n° 76 ⁽¹⁾).

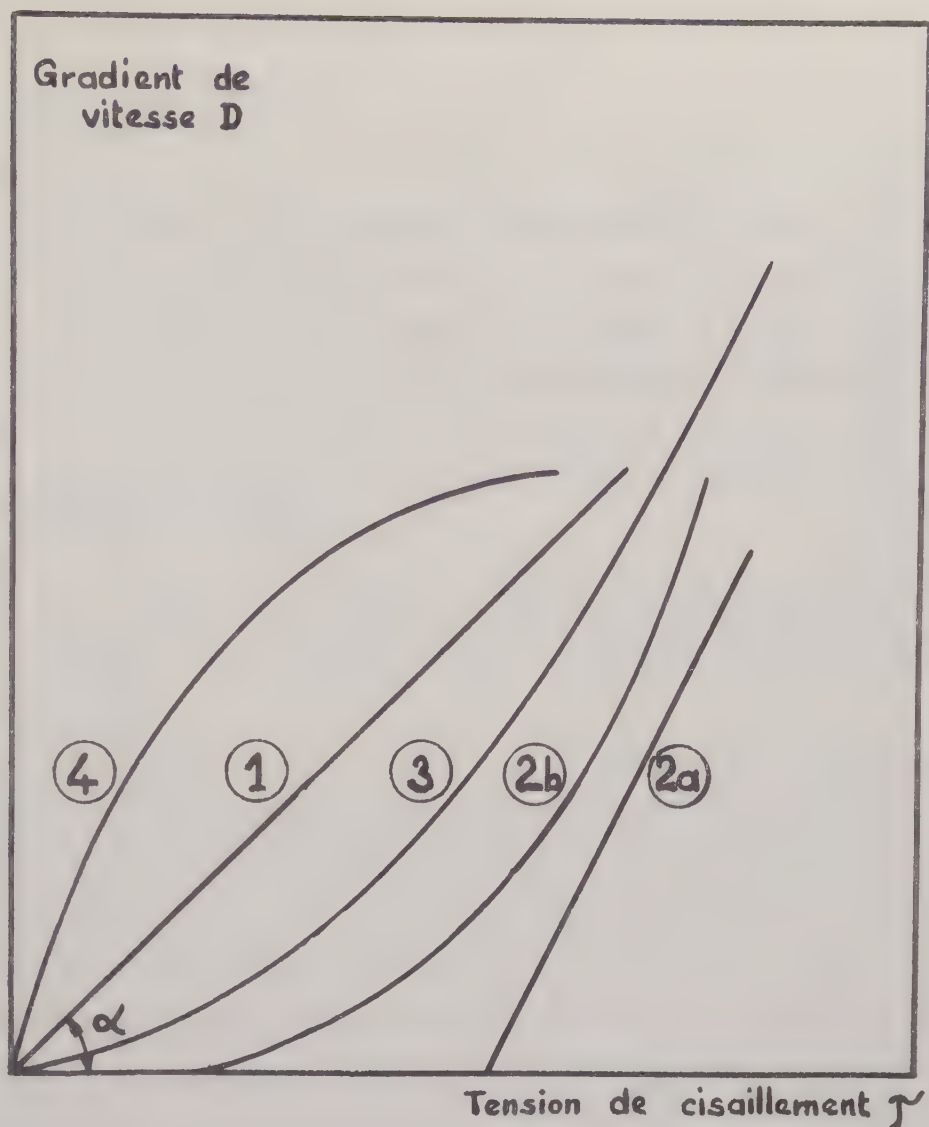


Figure n° 76 : Différents types d'écoulement présentés par : des fluides newtoniens (1) ; non-newtoniens plastiques (2) ; non-newtoniens pseudoplastiques (3) ; non-newtoniens dilatants (4).

Pour les produits newtoniens, $\eta = \frac{\tau}{D} = \text{ctg } \alpha$.

Plus l'angle α est grand plus la viscosité est faible. Elle est évidemment indépendante de la vitesse de cisaillement (figure n° 77).

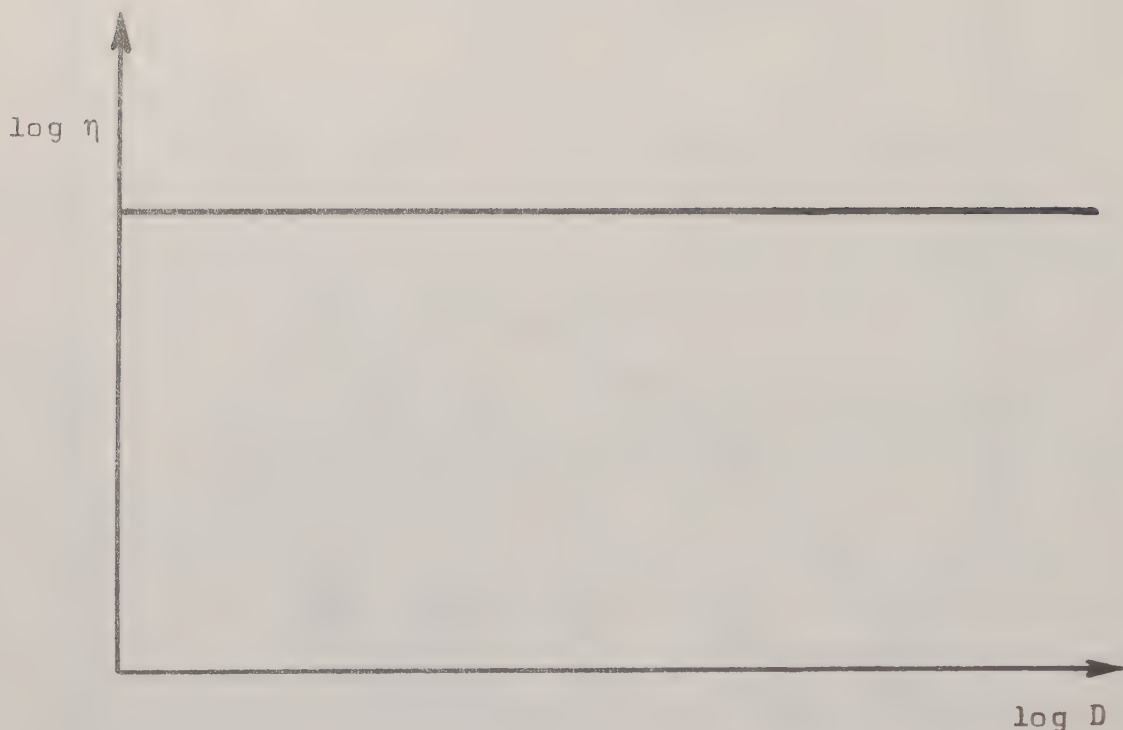


Figure n° 77 : Représentation logarithmique de la viscosité de produits newtoniens en fonction de la vitesse de cisaillement : $\log \eta = f(\log D)$.

La viscosité cinématique est la viscosité absolue divisée par la densité du liquide. L'unité CGS de viscosité cinématique est le stokes souvent exprimée en centistokes. La viscosité est fortement influencée par la température : elle diminue quand la température s'élève selon la formule :

$$\eta = A e^{E_v/RT}.$$

A = constante dépendant du poids molaire et du volume molaire du liquide ,

E_v = énergie d'activation demandée par l'écoulement initial entre deux molécules ,

R = constante de BOLTZMANN ,

T = température absolue.

La viscosité varie aussi avec la pression avec laquelle elle augmente.

2 - PRODUITS NON-NEWTONIENS.

Pour la plupart des systèmes dispersés et donc les émulsions, l'écoulement newtonien est une exception et dans la plupart des cas, la viscosité η varie pour une même température et une même pression avec le gradient de vitesse. Il n'est plus possible, dans ce cas, de définir ces produits par une viscosité absolue. Il faut définir alors une viscosité apparente, comme le rapport de la tension de cisaillement à un gradient de vitesse donné.

Pour caractériser un fluide non-newtonien, il faut déterminer toute la courbe de la tension de cisaillement en fonction du gradient de vitesse.

Tous ces fluides, qui n'ont pas le même type d'écoulement, et pour lesquels il faut faire appel aux notions de pseudoviscosité, (ou quasiviscosité, ou viscosité plastique, ou viscosité apparente, ou viscosité de structure) se différencient dans les cas les plus simples en :

- produits plastiques ,
- produits pseudoplastiques ,
- produits dilatants .

2.1) Produits à écoulement plastique

Pour ces produits, la représentation graphique de la tension de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement D , est caractérisée par une droite (figure n° 76 ⁽²⁾ a) (ou par une courbe figure n° 76 ⁽²⁾ b) ne passant pas par l'origine.

Ces produits présentent un seuil d'écoulement, (ou limite d'écoulement ou seuil de contrainte ou résistance au cisaillement; Yield value). Ce seuil d'écoulement est par définition la tension de cisaillement pour laquelle le corps passe de l'état solide à l'état liquide. Tant que la tension de cisaillement est inférieure

au seuil d'écoulement, le corps plastique ne s'écoule pas, il se comporte comme un corps élastique. Dès que le seuil d'écoulement est dépassé la tension de cisaillement est directement proportionnelle à la vitesse de cisaillement et le produit se comporte alors comme un produit newtonien. Ces corps sont appelés corps de BINGHAM ⁽¹⁾ (figure n° 76 ⁽²⁾ a).

La pente du rhéogramme est appelée mobilité, terme analogue à la fluidité des systèmes newtoniens. Sa réciproque est la viscosité plastique. Elle peut être exprimée selon l'équation suivante :

$$U = \frac{\frac{F}{A} - f}{\frac{dv}{dr}} = \frac{\tau - \tau_f'}{D}$$

τ_f' = seuil d'écoulement.

La représentation logarithmique du comportement rhéologique de ces corps est schématisée figure n° 78.

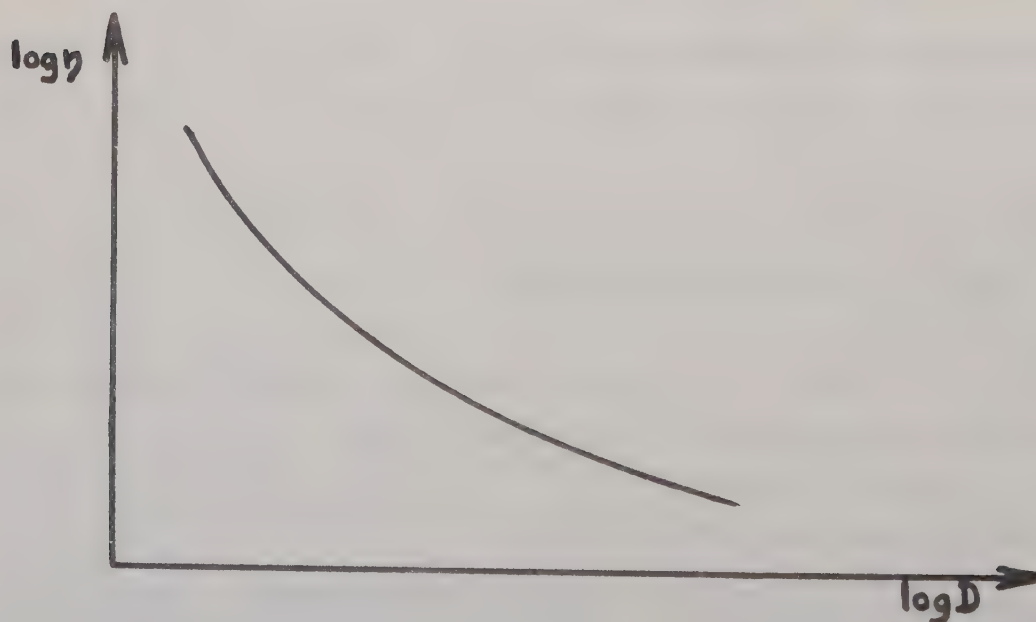


Figure n° 78 : Représentation logarithmique du comportement rhéologique d'un corps plastique.

(1) Parmi les produits à écoulement plastique, figurent des substances, qui après avoir surmonté le seuil d'écoulement ne suivent pas la loi de proportionnalité entre les tensions et les vitesses de cisaillement. Ces corps plastiques sont appelés corps de CASSON ou corps à comportement plastique non idéal (figure n° 76 (2) (b)).

L'écoulement plastique semble dû à la présence de particules flocculées dans les dispersions concentrées. Le contact entre les particules adjacentes entraîne, à côté de forces de friction, un seuil d'écoulement. Dès que ce contact est rompu, les particules s'écoulent. En conséquence le seuil d'écoulement est une indication de la force de floculation. Il est d'autant plus grand qu'il y a présence de particules flocculées dans le milieu.

2.2) Produits à écoulement pseudoplastique

A l'inverse du comportement plastique qui est celui de systèmes plus ou moins flocculés, le comportement pseudoplastique est surtout le fait de polymères en solution.

La courbe représentant la tension de cisaillement en fonction des vitesses de cisaillement passe par l'origine, elle ne présente pas de seuil d'écoulement réel mais seulement un seuil d'écoulement apparent τ_0 (figure n° 76⁽³⁾).

La viscosité de structure des substances pseudoplastiques diminue quand la vitesse de cisaillement augmente.

Le comportement rhéologique de ces substances peut être déterminé à l'aide de formules exponentielles ou logarithmiques:

$$\frac{F^N}{A} = \eta' D$$

La valeur de l'exposant s'élève au fur et à mesure que l'écoulement devient newtonien.

Lorsque $N = 1$, l'équation représente l'écoulement d'un produit newtonien.

Lorsque l'équation est sous forme logarithmique

$$\text{Log } \frac{dv}{dr} = N \log \frac{F}{A} = \log \eta'$$

la représentation graphique est une droite.

Toutefois il n'existe pas de relation simple et la viscosité peut difficilement être déduite de ces équations. Il faut se contenter la plupart du temps de la viscosité apparente.

La représentation du comportement rhéologique est schématisée sur la figure n° 79.

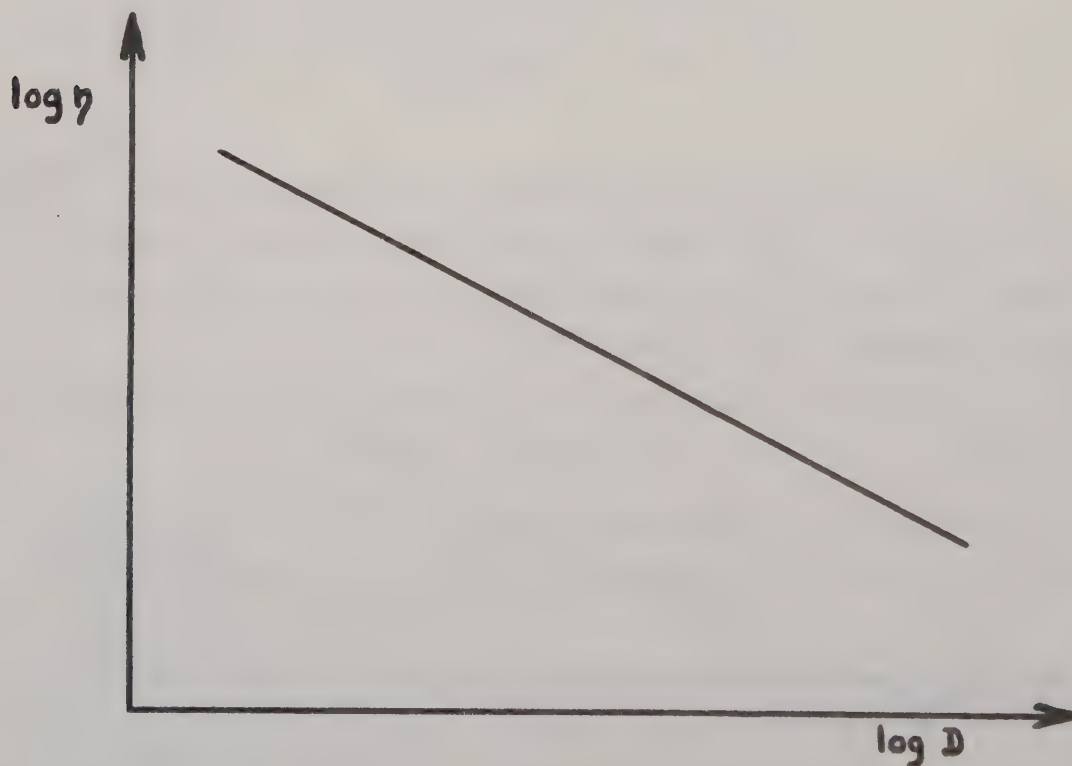


Figure n° 79 : Représentation logarithmique du comportement rhéologique de produits pseudoplastiques.

L'écoulement pseudoplastique est dû à l'arrangement moléculaire de polymères. Par agitation les molécules s'alignent le long de l'axe de l'écoulement et cette orientation réduit la résistance interne du produit, laquelle est proportionnelle à la vitesse de cisaillement.

2.3) Produits à écoulement dilatant.

Certaines dispersions très concentrées (pourcentage élevé de particules) présentent une augmentation de résistance à l'écoulement quand la vitesse de cisaillement augmente. De tels produits sont appelés : dilatants. Leur rhéogramme est l'inverse de celui des corps pseudoplastiques (figure n° 76 ⁽⁴⁾).

La représentation logarithmique de leur comportement rhéologique est schématisée sur la figure n° 80.

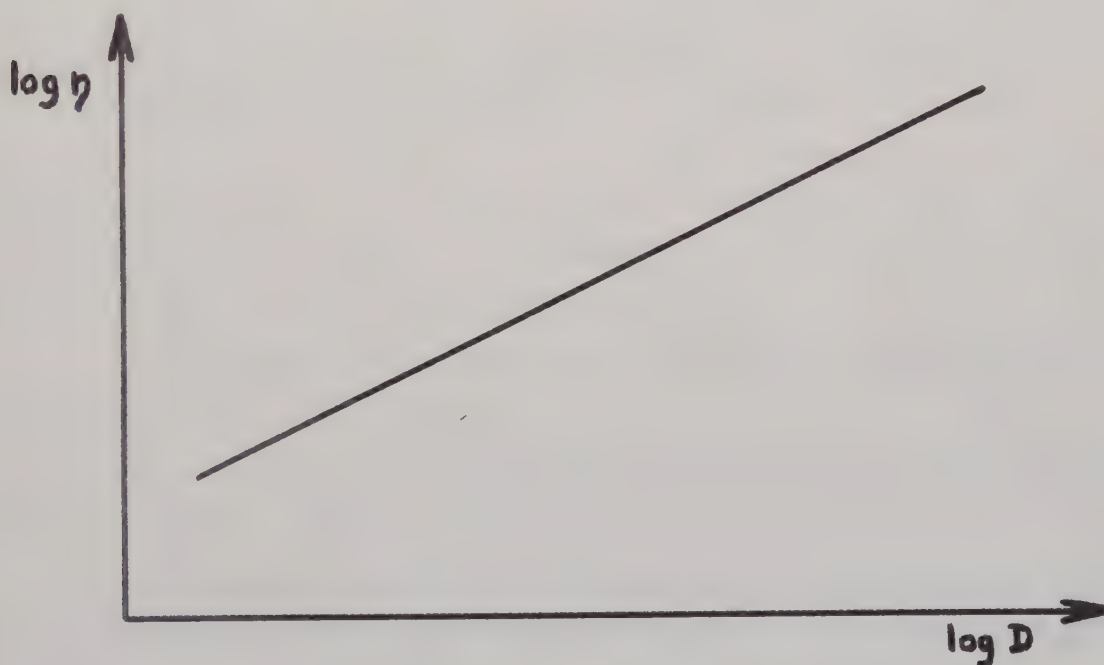


Figure n° 80 : Représentation logarithmique du comportement rhéologique de produits dilatants.

Lorsque le taux de cisaillement cesse, le système retourne à l'état original de fluidité.

L'équation permettant de déterminer le comportement rhéologique de ces produits est la même que celle utilisée précédemment pour les produits pseudoplastiques :

$$\frac{F^N}{A} = \eta' D$$

Dans ce cas N est toujours inférieur à 1 et sa valeur décroît quand la dilatace augmente. Lorsque N tend vers 0 le système se comporte de plus en plus comme un système newtonien.

Les produits dilatants sont des dispersions comportant un très grand nombre de particules défloculées. Lorsqu'elles ne subissent aucune agitation, les particules sont disposées les unes contre les autres. La porosité est minimale et le taux de liquide est suffisant pour que les particules se meuvent facilement. Lorsqu'un cisaillement se produit, les particules se déplacent. Le volume interparticulaire augmente et la quantité de liquide devient insuffisante pour le remplir. Les particules, non lubrifiées, offrent alors une certaine résistance à l'écoulement.

THIXOTROPIE

Tous les rhéogrammes décrits jusqu'à présent représentent les tensions de cisaillement en fonction de vitesses de cisaillement croissantes. A vitesses décroissantes deux cas peuvent se produire :

- Produits newtoniens : La courbe obtenue avec des vitesses décroissantes est superposable à la courbe obtenue à vitesses croissantes.

- Produits non-newtoniens : La courbe descendante est déplacée (figure n° 81) par rapport à la courbe ascendante. Elle montre que la viscosité est devenue plus faible pour n'importe quelle tension de cisaillement. Le rhéogramme dépend à la fois des vitesses et des temps de cisaillement. Ce phénomène est appelé thixotropie. Il correspond à un changement de structure ⁽¹⁾ sous l'effet de l'agitation et le produit ne revient à l'état initial que lorsque l'agitation cesse. La thixotropie s'observe par exemple pour les gels de polymères. Elle traduit alors des transformations réversibles de gels en sols.

Le comportement rhéologique d'un corps thixotrope est représenté sur la figure n° 81.

La thixotropie d'une substance peut se mesurer de différentes façons, notamment par :

- Détermination de la surface du cycle d'hysteresis. Plus elle est grande, plus le caractère thixotrope est accusé.

(1) Les systèmes thixotropiques s'expliqueraient, entre autre, par la présence de particules asymétriques avec de nombreux points de contact formant un réseau à trois dimensions. Au repos, cette structure confère au produit une certaine rigidité. Lorsque le produit est soumis à un certain cisaillement cette structure est rompue, les particules s'alignent et l'écoulement est facilité. Lorsque le cisaillement cesse le réseau se reforme et le produit retrouve sa consistance initiale.

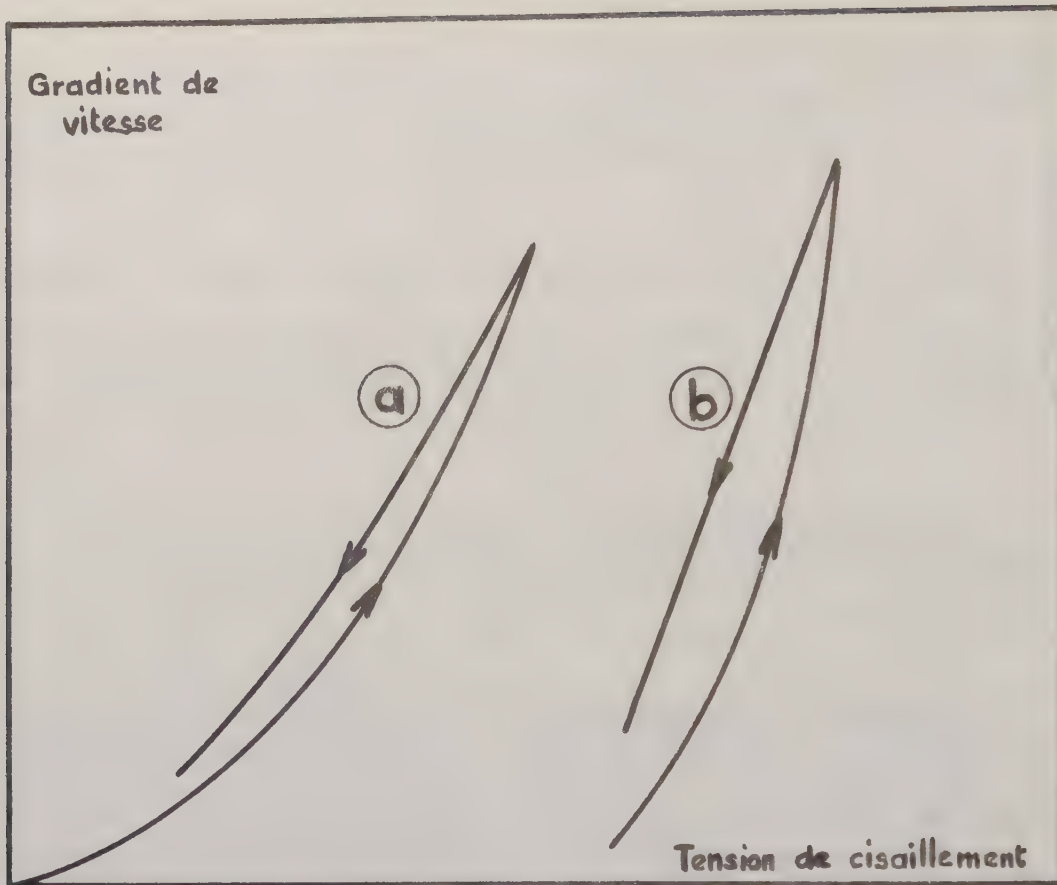


Figure n° 81 : Comportement rhéologique de produits thixotropes : pseudoplastiques thixotropes (a) ; plastiques thixotropes (b).

- Mesure de la diminution de consistance en fonction du temps et à vitesse de cisaillement constante. Elle permet de calculer un coefficient de thixotropie B (figure n° 82) :

$$B = \frac{U_1 - U_2}{\log \frac{t^2}{t^1}}$$

- Mesure de la diminution de consistance en fonction de la vitesse de cisaillement. Le temps de cisaillement est alors maintenu constant. Il est possible alors de calculer un coefficient M (figure n° 83):

$$M = \frac{2(U_1 - U_2)}{\log \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^2}$$

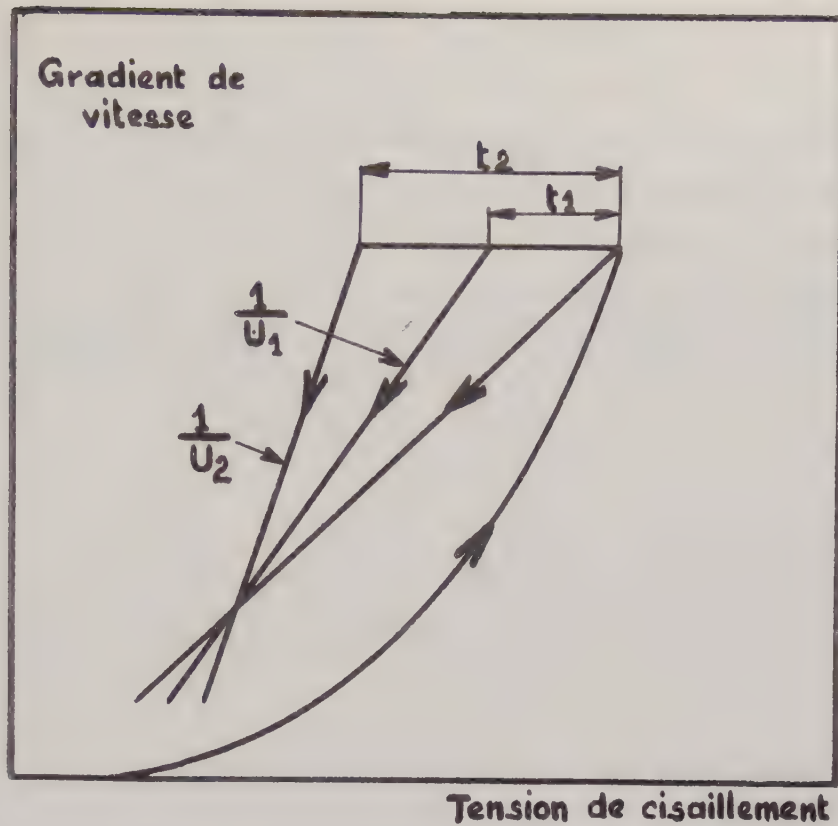


Figure n° 82 : Détermination de la thixotropie pour une vitesse de cisaillement constante.

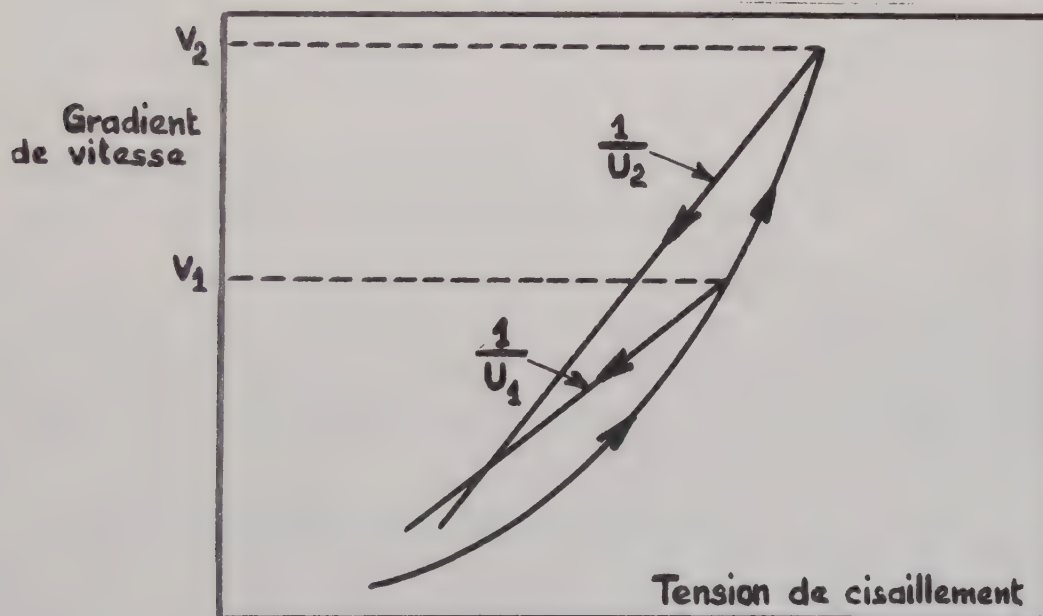


Figure n° 83 : Déterminatination de la thixotropie pour une vitesse de cisaillement variable.

Il n'est pas rare de trouver des produits plus complexes dont la courbe ascendante présente des accidents (éperons) correspondant à des changements particuliers de structure. En outre, il existe le cas inverse de la thixotropie. Celui-ci caractérisé par une augmentation importante de viscosité sous l'influence d'une légère agitation mécanique est appelé la rhéopexie.

II - PARTIE EXPERIMENTALE

I - MODE OPERATOIRE

Les études effectuées au cours de ce travail ont eu pour but de vérifier et de préciser certains résultats trouvés avec l'huile de vaseline et les BRIJ 52 et 56.

Il s'est agi , surtout, de comparer la viscosité des émulsions obtenues dans la zone du HLB critique pour différentes concentrations d'émulsifiants et d'étudier l'influence de quelques paramètres importants sur la viscosité des émulsions obtenues à tous les HLB.

Les principales mesures rhéologiques ont été effectuées sur :

- des émulsions obtenues dans la zone du HLB critique à différents pourcentages d'émulsifiants.
- des émulsions préparées à différentes températures et sur une même émulsion à différents stades de son refroidissement.
- des émulsions refroidies différemment (vitesse de refroidissement - agitation pendant le refroidissement).

Les matières premières, la formulation et le mode de fabrication des émulsions sont identiques à ceux décrits dans les chapitres précédents. Dans tous les cas, les rhéogrammes ont été établis à l'aide d'un viscosimètre à rotation type RHEOMAT 15.

1.1) Description de l'appareil

Il se compose essentiellement de trois parties :

- un générateur de fréquence permettant d'obtenir quinze vitesses de rotation différentes,

- un rhéomètre proprement dit avec moteur synchrone, comprenant essentiellement un stator en liaison avec une aiguille qui se déplace devant un cadran gradué, un ressort calibré qui s'oppose à la libre rotation du stator, et enfin, à l'intérieur de ce stator, un rotor solidaire du système de fixation des mobiles,
- des systèmes de mesure comprenant des mobiles et des godets de différentes tailles.

1.2) Conditions opératoires :

Toutes les déterminations ont été effectuées à 25°C à l'aide d'un bain-marie thermostaté.

Un rhéogramme à vitesses croissantes et décroissantes a été établi en respectant un intervalle de 30 secondes entre deux mesures à vitesses différentes. Les valeurs lues sur le cadran correspondant aux tensions de cisaillement (abscisses) et les vitesses utilisés correspondant aux vitesses de cisaillement (ordonnées) ont été reportées sur un graphique semi-logarithmique.

- La viscosité plastique U pour un gradient de vitesse D a été calculée à l'aide de la formule :

$$U_{cp_0} = \frac{\tau_{(\text{dyne/cm}^2)} - \tau_0 (\text{dyne/cm}^2)}{D (\text{sec}^{-1})}$$

τ = tension de cisaillement pour le gradient de vitesse D maximum,

τ_0 = seuil d'écoulement apparent pour lequel la tension de cisaillement correspond au point d'intersection de la tangente à la courbe "descendante", avec l'axe des abscisses,

D = gradient de vitesse maximum.

- L'importance de la thixotropie a été évaluée en comparant la surface des cycles d'hysteresis.

- Le seuil d'écoulement, qui correspond au point d'intersection entre le prolongement de la partie linéaire de la courbe ascendante et l'axe des abscisses, a été calculé.

Il est obtenu en multipliant le chiffre lu à cette intersection, par des coefficients fournis par le constructeur et qui tiennent compte de la géométrie du mobile utilisé.

II - EXPOSE DES RESULTATS

2.1) Influence de la concentration en émulsionnants sur les caractères rhéologiques des émulsions au HLB critique.

Les viscosités plastiques obtenues sont inscrites dans le tableau n° 32. Certains rhéogrammes sont reproduits à titre d'exemple dans les figures n° 84, 85, 86.

Il apparaît que l'émulsion qui présente la plus faible thixotropie est celle obtenue à HLB 8,5 avec 5 % d'émulsionnants. Cette même émulsion correspond en outre au minimum de viscosité.

Un tel résultat confirme ce qui a été dit jusqu'à présent. Une concentration de 5 % doit correspondre sensiblement à la quantité de surfactifs juste nécessaire pour former un film monomoléculaire à la surface des globules d'huile.

Les seuils d'écoulement, sauf pour l'émulsion contenant 4 % d'émulsionnants à HLB 8 sont tous très faibles. En outre, ils le sont d'autant plus que le HLB et la concentration en émulsionnants augmentent. Au HLB 10,5 avec 10 % d'émulsionnants, la courbe ascendante passe presque par l'origine.

2.2) Influence de la température de fabrication.

Trois séries d'émulsions ont été préparées avec de l'huile de vaseline et 5 % d'un mélange de BRIJ 52 et de BRIJ 56 à différents HLB. Le mode de fabrication est celui indiqué page 162. La seule particularité concerne la température de fabrication. Une série a été préparée à 30°C et une autre à 80°C.

Les résultats obtenus confirment ceux décrits dans le deuxième chapitre. Les viscosités plastiques sont inscrites dans le tableau n° 33. Il importe de remarquer la particularité des

Taux d'émulsifiants	HLB	Viscosité plastique en centipoises pour D maximum.
3 %	8	14,5
4 %	8	14,9
4 %	8,5	16,18
5 %	8,5	8,50
5 %	9	12,77
6 %	9	12,04
	9,5	12,43
8 %	9,5	10,42
	10	13,23
10 %	10	15,23
	10,5	26,94

Tableau n° 32

Viscosité plastique des émulsions "au HLB critique" en
fonction de la concentration en émulsifiants.

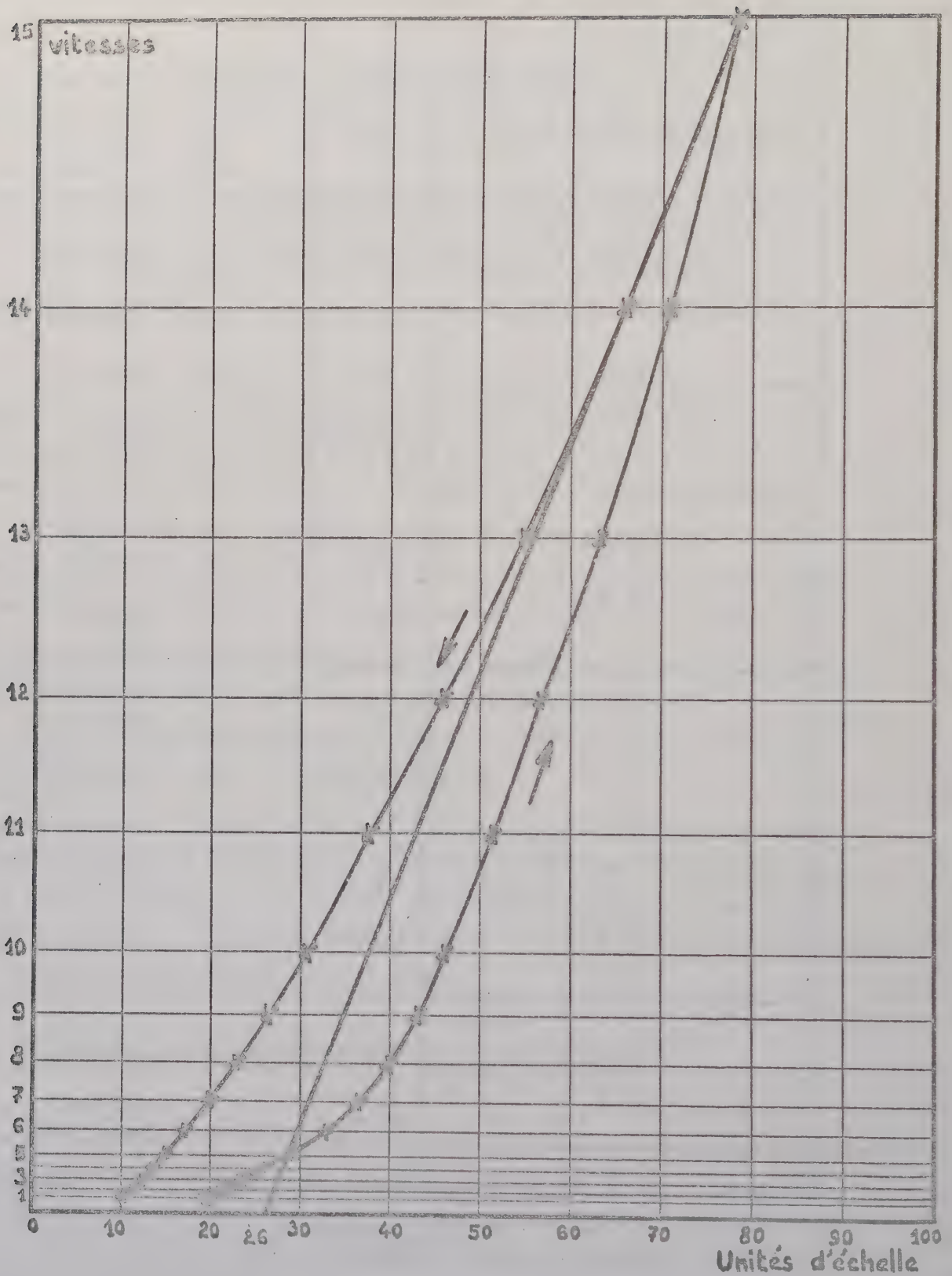


Figure n° 84 : Rhéogramme de l'émulsion au HLB 8 à 4 % d'émulsifiants. Mobile A. Etude de la concentration en émulsifiants sur les caractères rhéologiques des émulsions au HLB critique

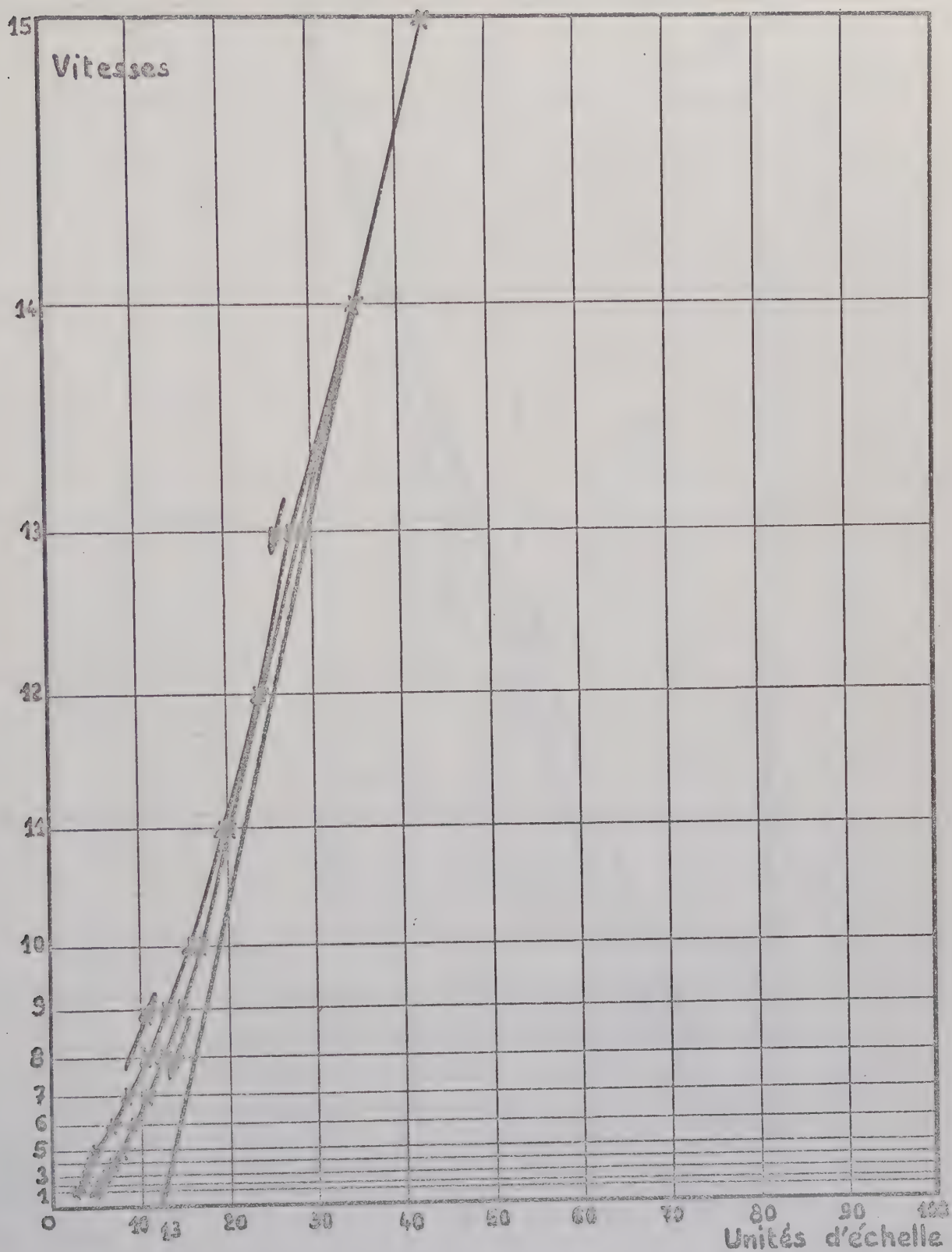


Figure n° 85 : Rhéogramme de l'émulsion au HLB 8,5 à 5 % d'émulsionnants. Mobile A. Etude de la concentration en émulsionnants sur les caractères rhéologiques des émulsions au HLB critique

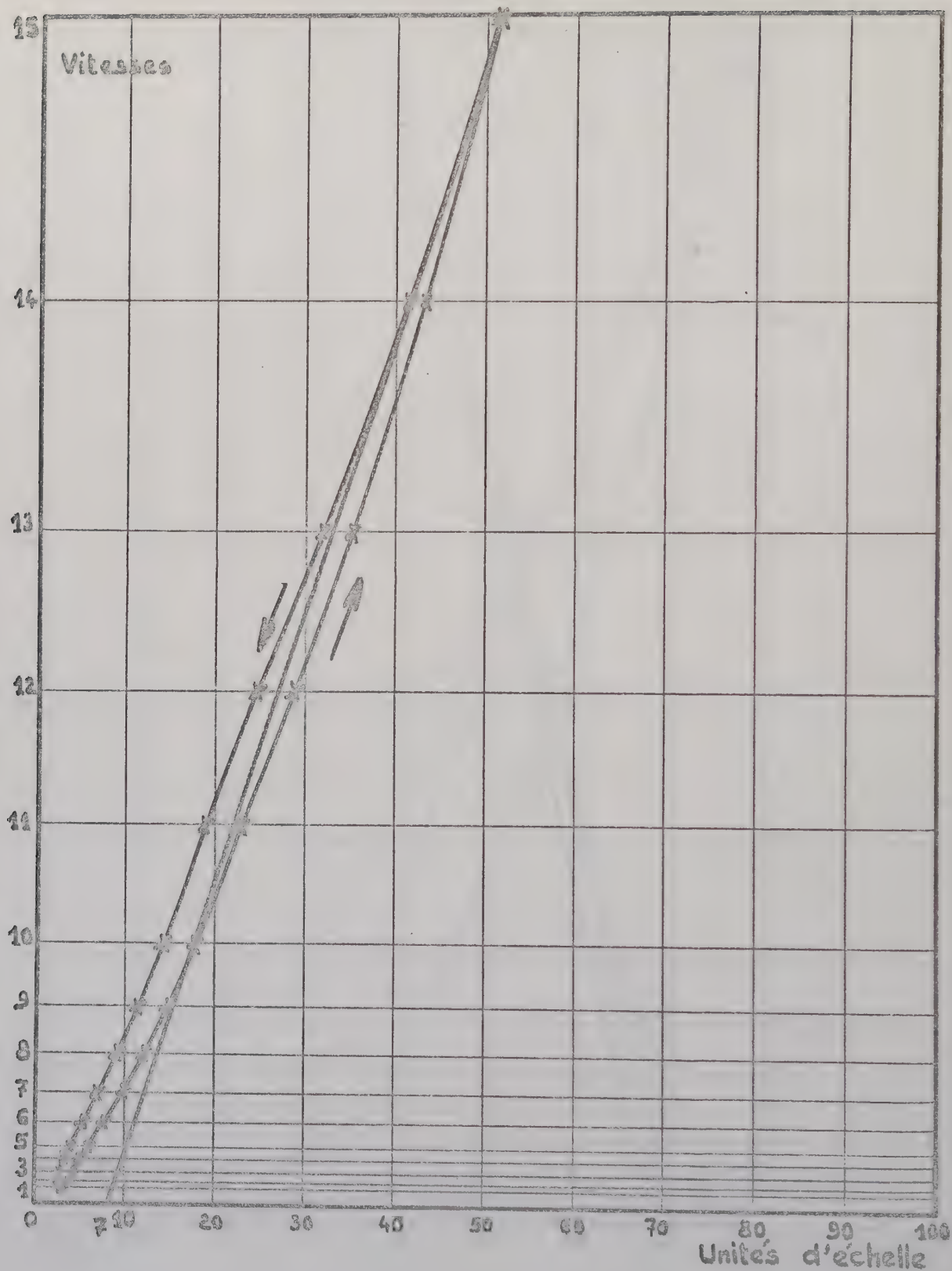


Figure n° 86 : Rhéogramme de l'émulsion au HLB 9,5 à 6 % d'émulsionnants. Mobile A. Etude de la concentration en émulsionnants sur les caractères rhéologiques des émulsions au HLB critique

HLB	Températures de fabrication	
	30 °C	80 °C
6	555,75	284,24
7	297,38	253,60
8	241,80	151,63
8,5	267,15	10,36
9	131,76	13,44
9,5	269,10	14,78
10	50,38	25,65
10,5	57,46	34,52
11	20,16	65,52

Tableau n° 33

Influence de la température de fabrication sur la viscosité plastique pour D maximum.

Température	Viscosité plastique en centipoises
70 °C	66,78
60 °C	6,94
50 °C	6,85
40 °C	6,78
30 °C	8,85

Tableau N° 34

Variation de la viscosité plastique de l'émulsion à HLB 8,5 au cours du refroidissement pour D maximum.

émulsions obtenues aux HLB 8,5 , 9 , 9,5 et 10 lorsque la température de fabrication est de 30°C. (Figure n° 87).

Les émulsions à reflets bleutés normalement obtenues lorsque la température de fabrication atteint 60°C, sont remplacées par des produits de viscosité élevée (de l'ordre de 200 centipoises au lieu d'une dizaine de centipoises), présentant, en outre, un seuil d'écoulement important. Il ne peut apparaître pour ces HLB des émulsions thermodynamiquement stables que si la température de fabrication dépasse le point de KRAFFT de l'émulsionnant lipophile (BRIJ 52).

Au microscope polarisant ces produits sont caractérisés par la présence, dans la phase continue, de nombreux cristaux de surfactifs.

2.3) Etude de la température au cours du refroidissement.

Cette étude a été réalisée sur une émulsion contenant 5 % d'un mélange de BRIJ 52 et 56 à HLB 8,5.

L'émulsion a été préparée à 80°C et plusieurs rhéogrammes ont été établis au cours du refroidissement, à différentes températures : 70°C, 60°C, 50°C, 40°C et 30°C.

Les viscosités plastiques sont reproduites dans le tableau n° 34 et sur la figure n° 88. Il est vraisemblable que la chute de viscosité qui se produit entre 70°C et 60°C correspond à l'inversion de phase : d'eau dans huile l'émulsion devient huile dans eau.

2.4) Influence de la vitesse de refroidissement.

L'expérience a été réalisée à trois HLB : 7 , 8,5 et 10.

Pour chaque HLB, trois émulsions ont été préparées dans les mêmes conditions mais refroidies plus ou moins rapidement.

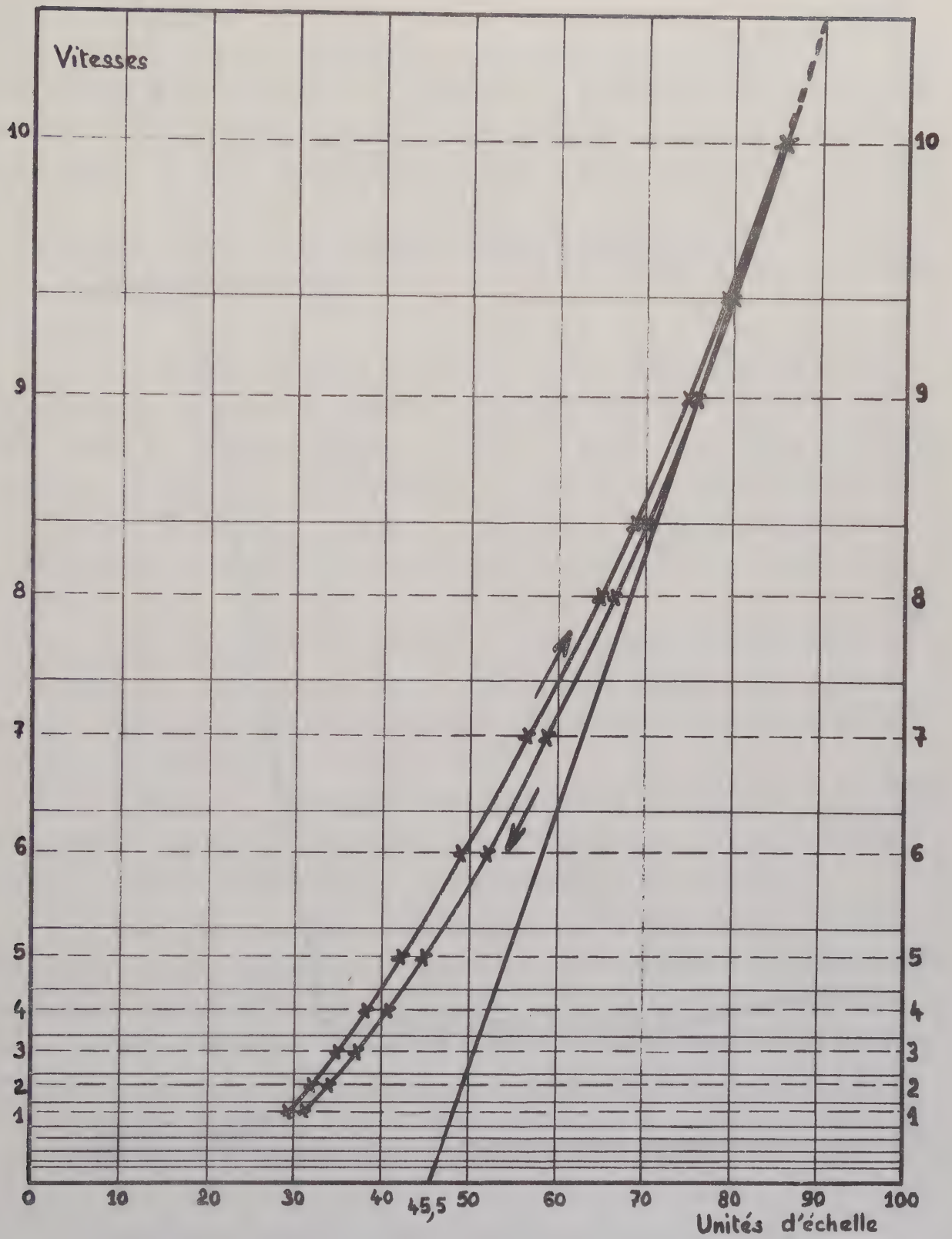


Figure n° 87 : Rhéogramme de l'émulsion au HLB 8,5.
Mobile B. Etude de l'influence de la température de fabrication :
30°C.

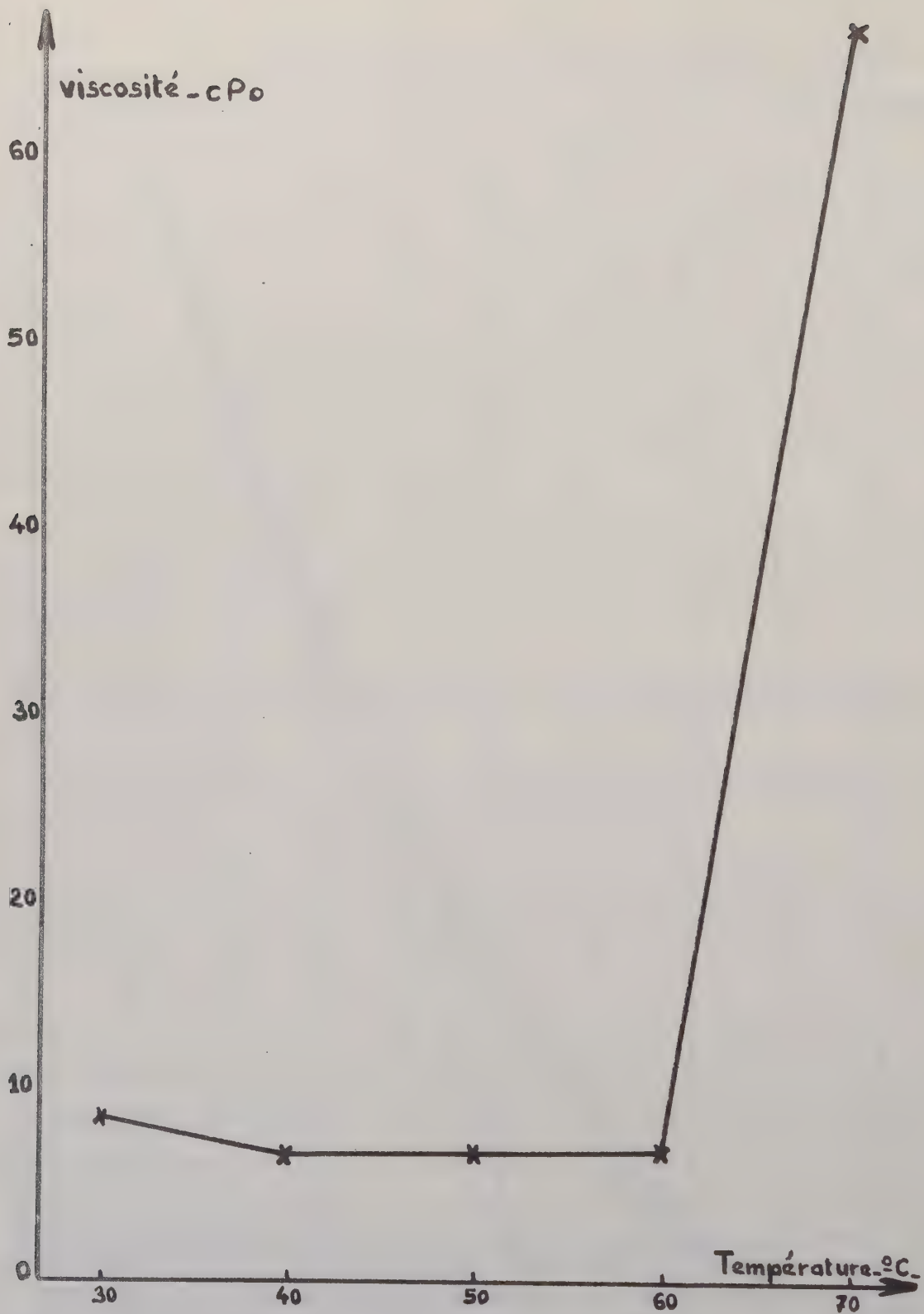


Figure n° 88 : Variation de la viscosité plastique de l'émulsion à HLB 8,5, au cours du refroidissement pour D maximum.

L'une a été portée à 25°C en 5 mn, l'autre en 15 mn, la dernière en 30 mn. Les résultats obtenus ne permettent pas d'accorder d'influence déterminante à la vitesse de refroidissement. Cette conclusion est en accord avec celle formulée lors de l'étude de l'influence du mode de fabrication sur l'émulsion au HLB critique.

2.5) Influence de la durée d'agitation pendant le refroidissement.

L'expérience a été réalisée à trois HLB différents : 7 , 8,5 et 10. A chaque HLB, quatre émulsions ont été préparées. Dans aucun des cas le refroidissement (eau et glace) n'a été effectué. Dans ces conditions, les émulsions atteignent la température de 25°C $\pm$ 1 en 60 minutes environ. L'agitation a été maintenue plus ou moins longtemps pendant le refroidissement (5 mn, 15 mn, 30 mn, 60 mn).

Les résultats obtenus pour les viscosités plastiques sont inscrits dans le tableau n° 35. Ils confirment ceux précédemment décrits (Chapitre II) et montrent l'importance du temps d'agitation pendant le refroidissement.

A HLB 7, la viscosité est nettement plus élevée lorsque l'agitation n'est pas poursuivie jusqu'à complet refroidissement. A HLB 10, c'est l'inverse, la viscosité est plus faible.

Les résultats les plus intéressants sont obtenus à HLB 8,5. L'équilibre thermodynamique n'est atteint que si l'agitation mécanique est maintenue jusqu'à 25°C. Dans le cas contraire, la viscosité de l'émulsion est plus élevée, la thixotropie est plus importante (figure n° 89) et le seuil d'écoulement plus élevé.

HLB	Temps	Viscosité plastique en centipoises pour D maximum
7	5 minutes	789,82
	15 "	879,10
	30 "	827,59
	60 "	300
8,5	5 "	17,57
	15 "	16,74
	30 "	13,17
	60 "	8,50
10	5 "	10,36
	15 "	11,09
	30 "	12,60
	60 "	28,5

Tableau n° 35

Influence de la durée d'agitation pendant le refroidissement sur la viscosité plastique des émulsions.

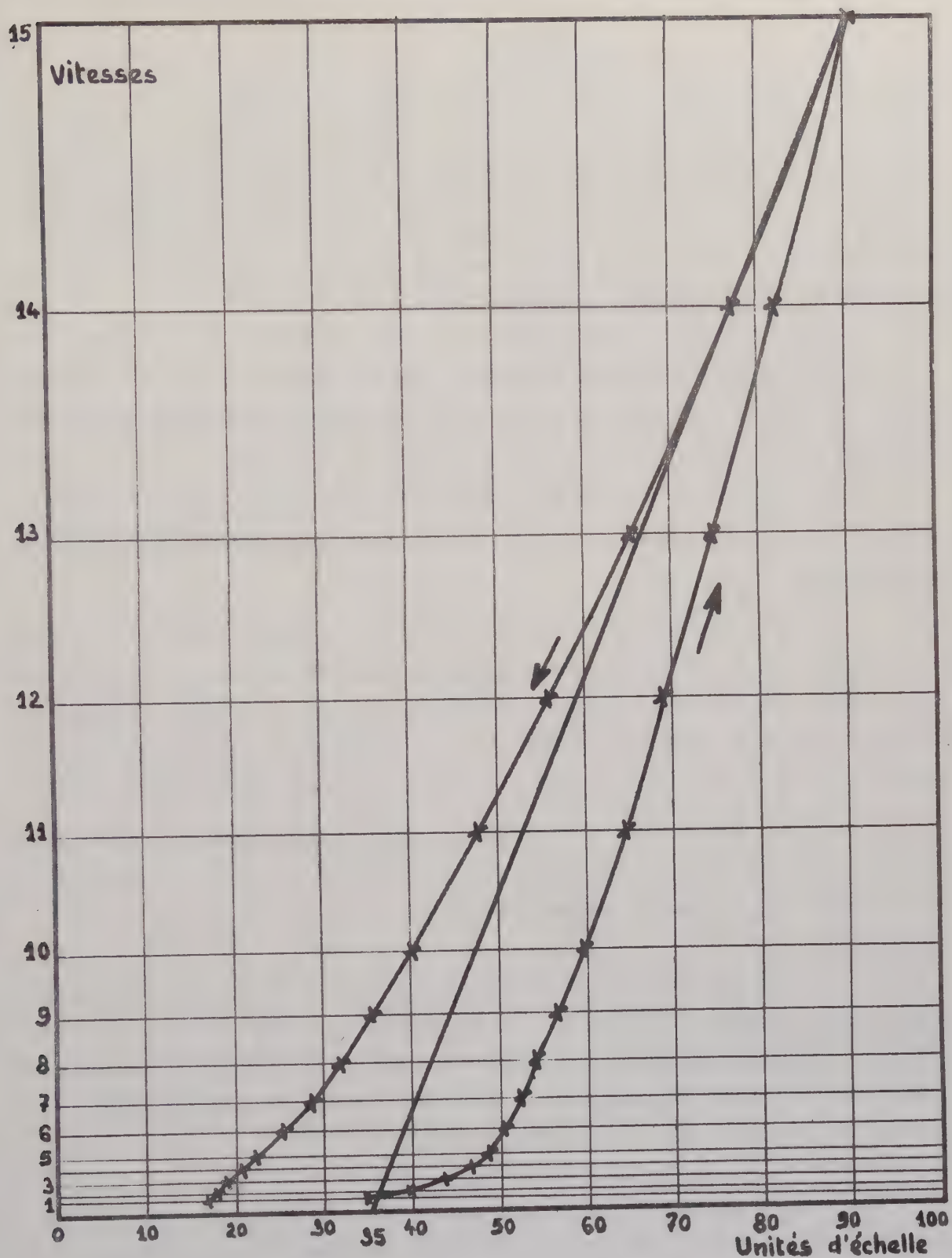


Figure n° 89 : Rhéogramme de l'émulsion au HLB critique.
Etude de l'influence de la durée d'agitation pendant le refroidissement : cinq minutes d'agitation.

CONCLUSION

L'ensemble des résultats décrits dans ce chapitre apporte des renseignements intéressants sur le comportement rhéologique des émulsions obtenues au cours de ce travail (émulsions d'huile de vaseline avec les BRIJS 52 et 56).

- Les rhéogrammes montrent que la plupart ont un comportement de type plastique à caractère thixotropique plus ou moins accentué.

. Les produits obtenus aux bas HLB (dispersions d'huile dans du coagel) présentent une thixotropie importante avec seuil d'écoulement élevé.

. Les émulsions obtenues au HLB critique (émulsions fluides et stables à reflets bleutés) ont, en revanche, un écoulement très proche de celui des produits newtoniens. Le seuil d'écoulement est peu élevé (de l'ordre de 7 dyne/cm^2) et, en outre, la viscosité est très faible (de l'ordre de 10 centipoises à 25°C).

. Les émulsions obtenues aux HLB supérieurs au HLB critique ont également une viscosité plastique, un seuil d'écoulement et une thixotropie assez faible.

- Au niveau du HLB critique, le taux d'émulsionnants n'a qu'une très légère influence sur la viscosité des émulsions. Toutefois, l'émulsion à HLB 8,5, obtenue avec 5 % d'émulsionnants, est l'émulsion la plus fluide parmi les émulsions de plus faible viscosité.

- La température de fabrication a une incidence importante. Si elle est inférieure au point de KRAFFT du surfactif lipophile, les émulsions fluides à reflet bleuté sont remplacées par des produits de viscosité élevée présentant une thixotropie importante avec seuil d'écoulement élevé.

- Au cours du refroidissement, les émulsions examinées présentent, pour une certaine température, une brusque chute de viscosité. Celle-ci correspond à l'inversion de phase, décrite par de nombreux auteurs.

- La vitesse avec laquelle une émulsion est refroidie n'a que peu d'influence sur les propriétés rhéologiques. En revanche, la durée d'agitation pendant le refroidissement a une incidence déterminante. Au HLB critique, les émulsions présentent une viscosité plus élevée et une thixotropie plus importante si l'agitation mécanique est interrompue avant complet refroidissement.

Chapitre : VI

DETERMINATION
DU HLB CRITIQUE
DE QUELQUES PHASES
HUILEUSES

TRAVAUX ANTERIEURS

Bien que des valeurs du HLB critique soient données pour de nombreuses phases huileuses, peu d'études ont été réalisées sur ce sujet. Dans ce domaine il convient surtout de citer pour leurs recherches intéressantes MARILIER (122), OHBA (110) et GRIFFIN (202).

- MARILIER étudie la valeur du HLB critique de différentes phases huileuses, selon les données de GRIFFIN. Avec chaque huile il prépare un certain nombre d'émulsions à différents HLB et il constate qu'il existe trois groupes principaux de phases huileuses.

1°/ - Le type des composés lipophiles appartenant au premier groupe est l'huile de vaseline. La figure n° 90 représente la stabilité des émulsions obtenues avec cette huile à différents HLB.

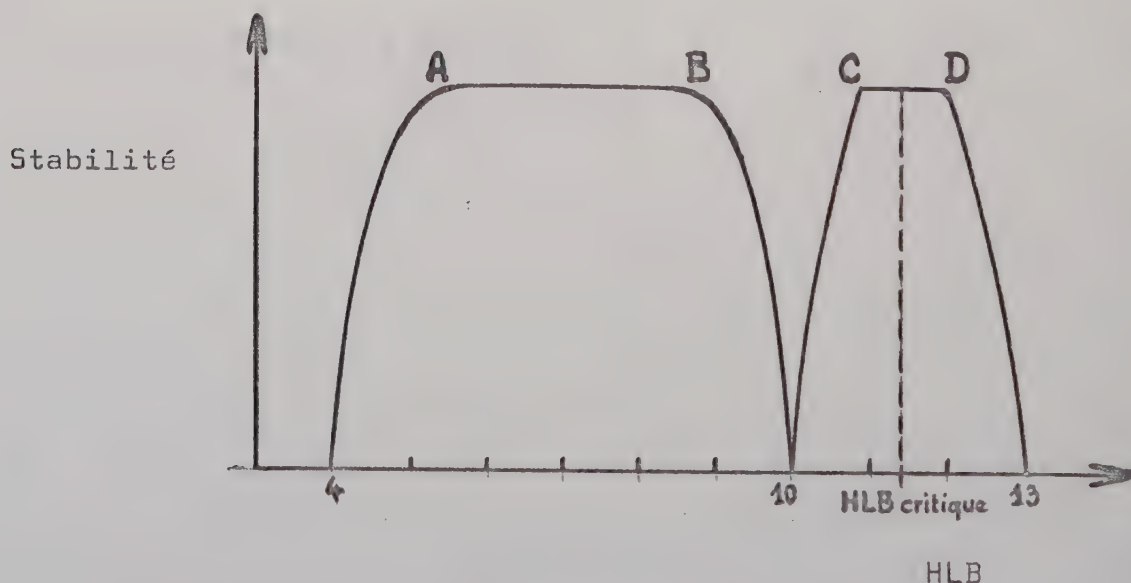


Figure n° 90 : Relation entre la stabilité des émulsions et le HLB des émulsionnants.

- Pour une certaine valeur HLB correspondant au HLB critique de l'huile étudiée, l'émulsion obtenue est fluide et reste stable lorsqu'elle est centrifugée à 3000 tours/minute pendant 15 minutes.

- Pour les HLB de faible valeur, les émulsions obtenues sont visqueuses et stables ; leur viscosité diminuant avec une augmentation de la valeur HLB.

- Pour les HLB de valeur assez élevée, les émulsions obtenues sont fluides et instables.

L'auteur retrouve ces trois zones lorsqu'il emploie comme phases huileuses : les huiles minérales, les huiles végétales, les huiles hydrogénées, la lanoline et la cire d'abeille. Les seules variations observées sont

: les limites des trois zones. Elles varient selon la valeur du HLB critique qui est différente pour chaque huile ;

: la viscosité de l'émulsion du HLB critique. Elle diffère selon la nature chimique de la phase dispersée ;

: la viscosité des émulsions obtenues en dehors du HLB critique. Elle dépend notamment de la concentration en surfactif.

2°/ - Le type des composés lipophiles du deuxième groupe est l'acide stéarique (figure n° 91).

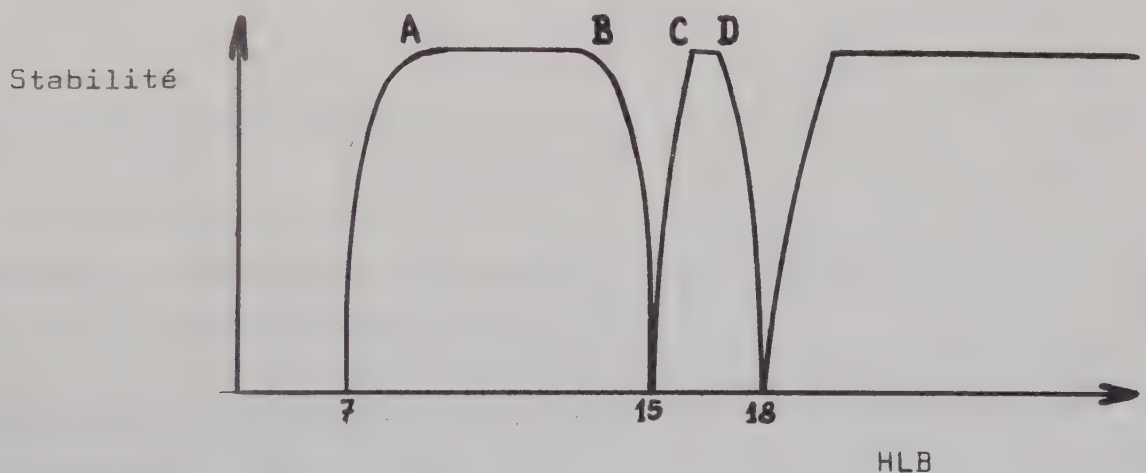


Figure n° 91 : Relation entre la stabilité des émulsions et les HLB des émulsifiants.

Dans ce deuxième groupe, les deux premières zones sont identiques à celles du premier groupe. La différence, selon MARILLIER réside dans la troisième zone qui, dans ce groupe est stable. Il apparaît en effet, pour des valeurs de HLB supérieures à celles du HLB critique, des émulsions épaisses et stables. La viscosité de cette zone est due à la viscosité de la phase dispersée et varie avec elle.

L'auteur retrouve ces trois zones de stabilité lorsqu'il emploie comme phases huileuses, les acides et les alcools de haut poids moléculaire.

Pour tous ces corps, une augmentation de la concentration en surfactifs, entraîne une augmentation de viscosité et donc une augmentation de stabilité.

3°/ - Le type des composés lipophiles du troisième groupe est le monostéarate de glycéryle : figure n° 92 .

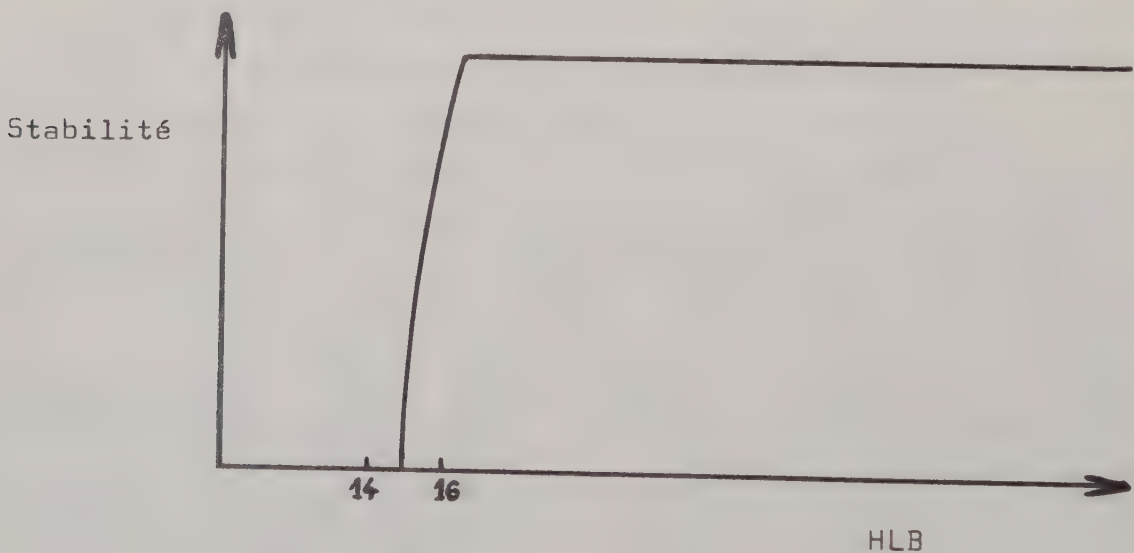


Figure n° 92 : Relation entre la stabilité des émulsions et le HLB des émulsionnants.

Dans ce groupe, il n'est plus possible de trouver de HLB critique car le produit dispersé se comporte à la fois comme phase dispersée et comme surfactif.

Pour que les émulsions dans ce groupe soient stables, il faut que le HLB soit supérieur à une certaine valeur qui est d'ailleurs variable avec la concentration. Selon l'auteur, dans ce groupe la viscosité des émulsions obtenues est fonction de la viscosité de la phase dispersée et de la concentration en surfactifs. Cependant, contrairement aux deux groupes précédents, la viscosité dans ce groupe décroît lorsque la concentration en surfactifs augmente.

L'auteur retrouve ces résultats pour le stéarate de diéthylène glycol.

- OHBA (110) reprend une partie des travaux de GRIFFIN sur le HLB des surfactifs, et sur le HLB critique des phases huileuses. Après avoir déterminé le HLB des surfactifs par la méthode de l'émulsification, cet auteur étudie plus particulièrement l'influence de l'addition de diverses substances sur le HLB critique d'une huile.

La détermination du HLB critique de la phase huileuse de référence est faite d'une façon similaire à celle de GRIFFIN avec un mélange de SPAN 60 et de TWEEN 60 ou de SPAN 60 et de BRIJ 98 s'il faut obtenir un mélange de surfactifs à HLB plus élevé. Les substances ajoutées à l'émulsion au HLB critique sont des acides gras, des alcools gras, des dérivés acétylés, des huiles. OHBA constate que la valeur du HLB critique d'une phase huileuse varie à la fois avec la nature et le taux de la substance ajoutée. Selon lui, le HLB critique des phases huileuses ne serait pas rigoureusement additif.

- GRIFFIN et coll. (202) ont tenté de relier les principales propriétés d'une dizaine de phases huileuses avec leur facilité d'émulsification. Selon ces auteurs, il est encore difficile de relier le HLB critique aux principales propriétés physiques (constante diélectrique, coefficient de partage ...)

des phases huileuses. Ils notent, en revanche, que les caractéristiques d'inversion particulières à chaque huile et reliées à la viscosité sont des facteurs importants pour une bonne émulsification : les résultats obtenus au cours de leur détermination des HLB critiques, leur ont montré que la meilleure émulsion se forme au point d'inversion.

-.-

TRAVAUX PERSONNELS

I - PARTIE EXPERIMENTALE

Toutes les recherches précédentes ont été faites sur une huile de vaseline épaisse. Avant de conclure il est intéressant de rapporter quelques études rapides faites sur d'autres huiles appartenant soit au groupe des hydrocarbures, soit à celui des huiles végétales.

1.1) Formulation

Les émulsions sont préparées selon le mode opératoire de référence (page 162) en employant comme émulsionnants 5 % d'un mélange de BRIJ 52 et de BRIJ 56 à différents HLB. Le pourcentage de chaque phase huileuse est de 20 %.

1.2) Contrôles

Pour chaque phase huileuse le HLB critique est déterminé, ainsi que les caractéristiques des émulsions situées aux autres HLB, selon les critères d'appréciation habituels.

II - EXPOSE DES RESULTATS

2.1) Hydrocarbures

2.1-1) Huile de vaseline fluide. L'huile testée (1) est une huile technique répondant à des spécifications moins rigoureuses que l'huile épaisse employée dans les recherches précédentes. Ses principaux caractères sont inscrits dans le tableau n° 36 où ils peuvent être comparés à ceux de l'huile épaisse.

Comme avec cette dernière huile, il est possible de constater trois groupes d'émulsions (émulsions de consistance élevée, émulsions fluides bleutées, émulsions fluides blanches).

Les principales différences portent sur la valeur du HLB critique et la viscosité des émulsions.

Le HLB critique, avec l'huile fluide, s'étend sur une zone de HLB plus importante. Quatre émulsions fluides présentent un reflet bleuté avec le vide optique au microscope et sont stables à la centrifugation. Elles se situent dans la zone des HLB 8 à 10 (figure n° 93).

La viscosité des émulsions préparées aux bas HLB (6 et 7) est moins élevée. Cette différence est liée à la plus faible viscosité de la phase dispersée.

2.1-2) Perhydrosqualène : Le perhydrosqualène utilisé (2) est un produit conforme à la Pharmacopée Française.

Des émulsions de consistance élevée sont obtenues aux HLB 6 et 7.

Les résultats sont reproduits dans la figure n° 94.

(1) Huile de vaseline BAYOL 80 ou MAYOLINE 250 T :
ESSO-STANDARD - 8, Avenue Gambetta - 92 - COURBEVOIE

(2) Perhydrosqualène ou Squalane, appelé COSBIOL :
LASERSON et SABETAY - 14, rue Jean Bonal
92 - LA GARENNE-COLOMBES

	PRIMOL 342 Mayoline 238 CRA (Huile de référence)	BAYOL 80 Mayoline 250 T (Huile fluide)
Densité à 15°C	0,869	0,852
Point Eclair °C	224	174
Viscosité Engler à 20°C à 50°C	29 5,4	4,4 1,8
Viscosité Saybolt à 100°F à 210°F	350 54	81 30,8
Redwood à 100°F	300	71
Congélation °C	-21	-30

Tableau n° 36

Principaux caractères de l'huile de vaseline fluide
comparés à celle de l'huile épaisse.

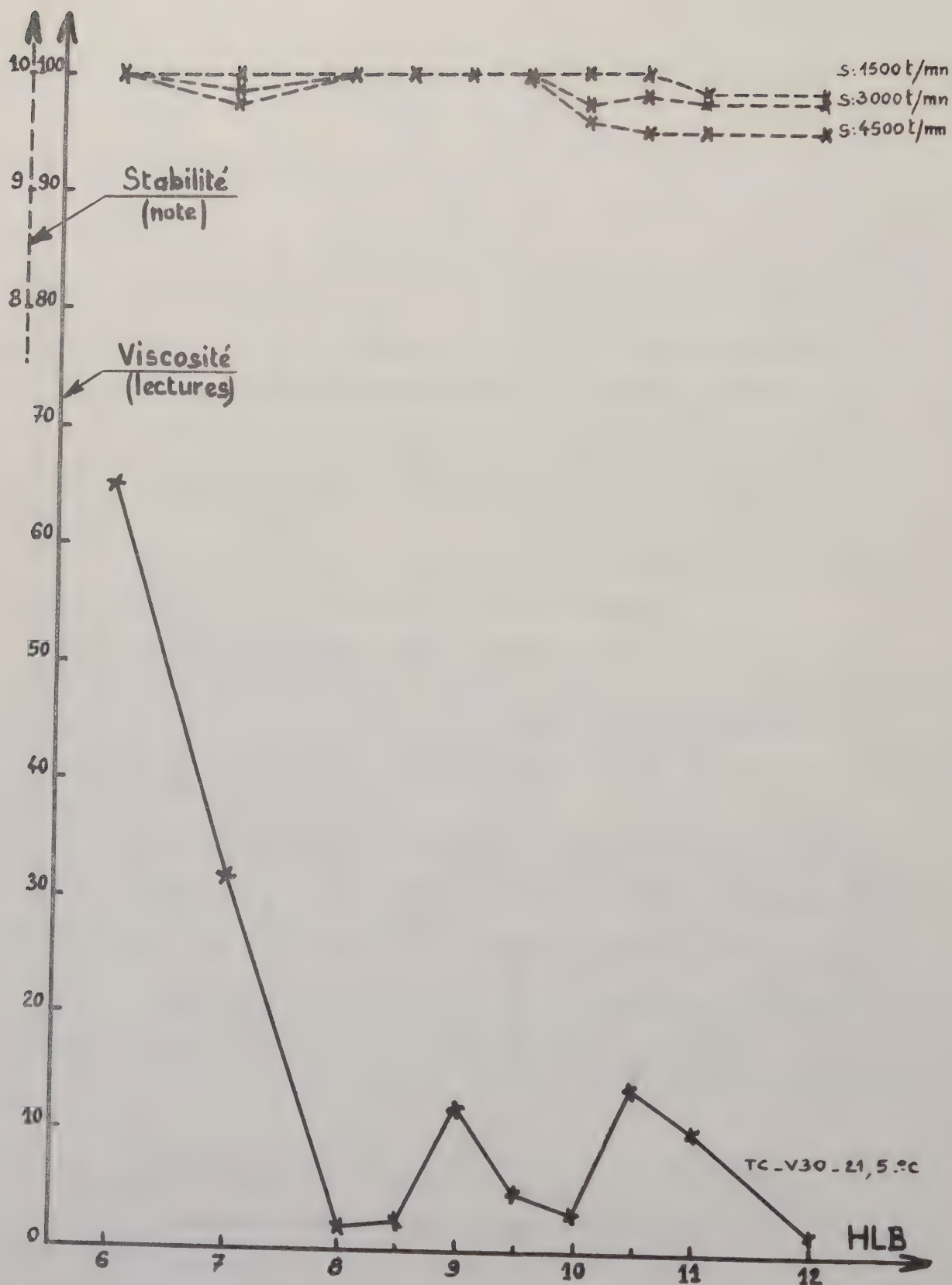


Figure n° 93 : Viscosité et stabilité à la centrifugation des émulsions en fonction du HLB.

Etude de la détermination du HLB critique de l'huile de vaseline fluide.

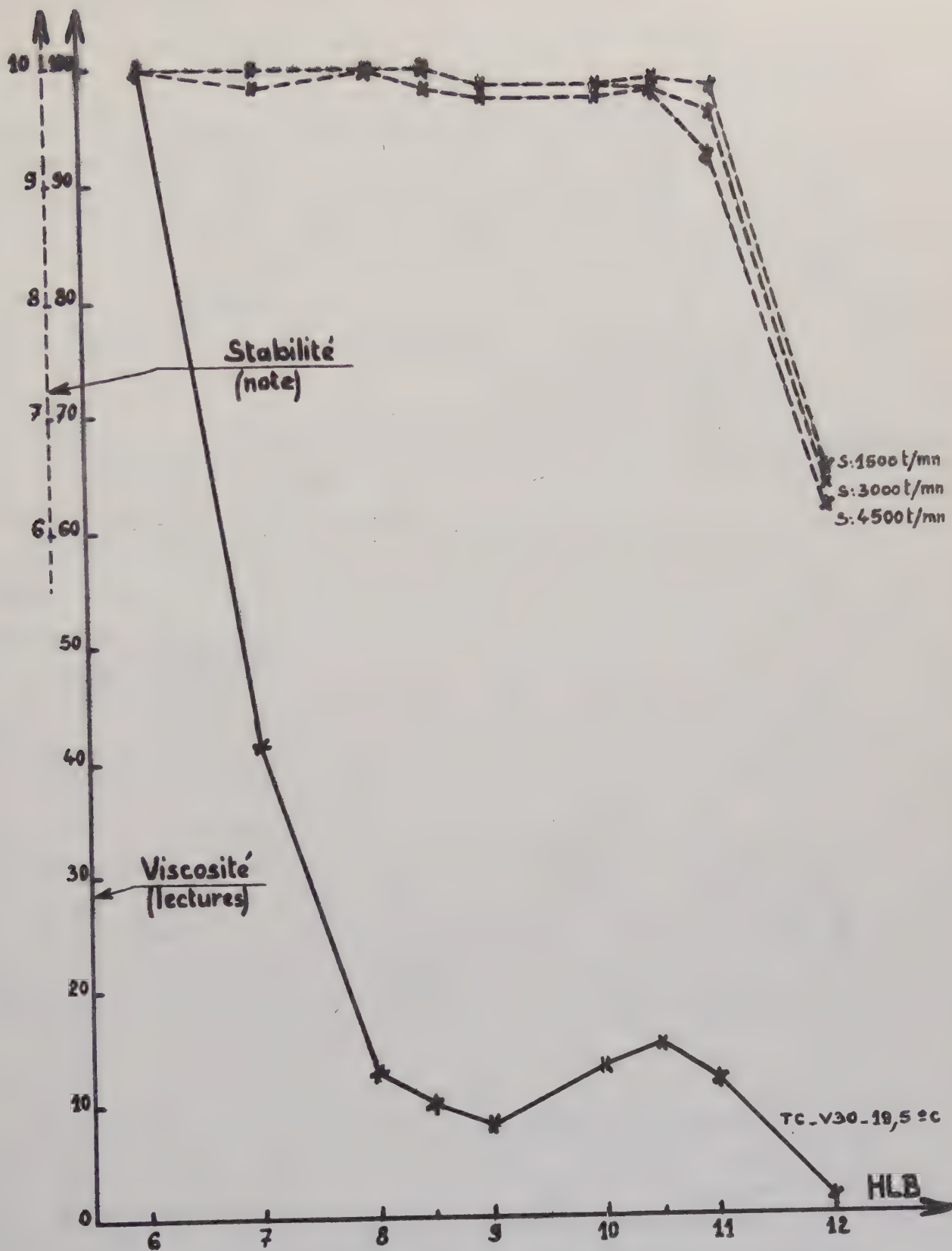


Figure n° 94 : Viscosité et stabilité à la centrifugation des émulsions en fonction du HLB.

Etude de la détermination du HLB critique du perhydro-squalène.

Le HLB critique se situe à 8 et l'émulsion obtenue à ce niveau présente effectivement le vide optique, une stabilité maximale et une viscosité minimale.

Le HLB critique de cette phase huileuse a été trouvé égal à 12 par MARILIER, lorsque cette huile est émulsionnée en présence d'esters de sorbitanne polyoxyéthylénés ou non polyoxyéthylénés à la concentration de 10 % pour 20 % de phase huileuse.

2.1-3) Vaseline. La vaseline étudiée est un produit conforme à la Pharmacopée Française.

Les difficultés rencontrées dues à la structure particulière de la vaseline ont déjà été signalées précédemment.

Avec les BRIJ comme émulsionnants et le mode de fabrication de référence le HLB critique est difficile à situer. Aucune émulsion ne présente de reflets bleutés et n'est parfaitement stable. Lorsque les émulsions sont préparées à une température plus élevée 85°C le HLB critique est un peu plus facile à préciser. Les résultats sont inscrits dans la figure n° 95 et l'examen microscopique semble indiquer que le HLB critique de la vaseline se situe, dans ces conditions, entre les HLB 10 et 10,5.

Parallèlement à ces séries avec les BRIJ 52 et 56 d'autres séries ont été préparées avec différents types d'émulsionnants. Leurs résultats n'apportent pas de précision sur la valeur du HLB critique de la vaseline. Ils peuvent en revanche être utilisés pour formulation de laits ou de crèmes employés en pharmacie ou en cosmétologie. Ils sont ainsi représentés dans le tableau n° 37.

2.2) Huiles végétales

2.2-1) Huile d'amande douce. Dans les conditions utilisées deux groupes d'émulsions sont obtenus :

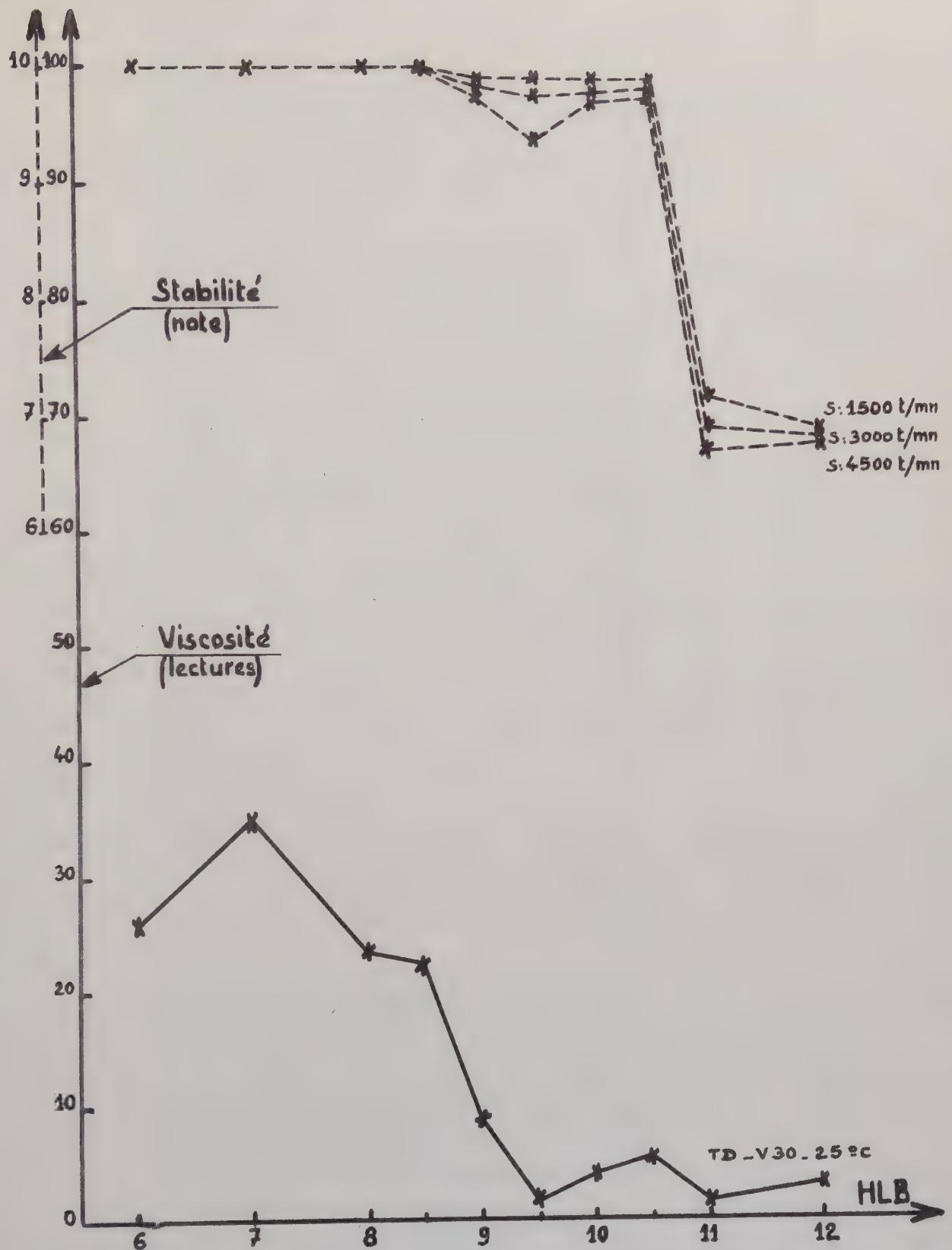


Figure n° 95 : Viscosité et stabilité des émulsions en fonction du HLB.

Etude de la détermination du HLB critique de la vaseline à 85°C.

Emulsionnants	HLB										
	5	6	7	8	9	9,5	10	10,5	11	12	
BRIJ 52 - BRIJ 56											
SPAN 20 - TWEEN 20											
" " 40											
" " 60											
" " 80											
" MYRJ 49											
SPAN 40 - TWEEN 20											
" " 40											
" " 60											
" " 80											
MYRJ 49											
SPAN 60 - TWEEN 20											
" " 40											
" " 60											
" " 80											
MYRJ 49											
SPAN 65 - TWEEN 20											
" " 40											
" " 60											
" " 80											
SPAN 80 - TWEEN 20											
" " 40											
" " 60											
" " 80											
MYRJ 49											
SPAN 85 - TWEEN 20											
" " 40											
" " 60											
" " 80											

Tableau n° 37

Aspect macroscopique des émulsions de vaseline (20 %) en fonction du HLB, avec différents mélanges d'émulsionnants (5 %).

- /// : Emulsions de consistance élevée, stables.
- : Emulsions fluides, stables, blanches.
- /// : Emulsions instables.

- un groupe d'émulsions épaisses de HLB 6 à 10,
- un groupe d'émulsions fluides mais instables au delà de HLB 10,

L'émulsion la plus stable à la centrifugation est celle située à HLB 9,5 qui présente en outre un aspect assez homogène au microscope. La taille moyenne des particules est voisine de 5 μ .

Un tel résultat ne permet pas de préciser le HLB critique de l'huile utilisée. SUNKES et coll (128) ont situé cette valeur à 7,25 lorsque cette huile est émulsionnée avec du SPAN et du TWEEN 85, à la concentration de 6 % pour 50 % de phase huileuse.

2.2-2) Huile d'olive. Deux groupes d'émulsions sont obtenus :

- des émulsions très visqueuses (HLB 6 à 8,5).

La taille des particules est très hétérogène et aucune émulsion n'est stable à la centrifugation (4500 tours par minute).

- des émulsions fluides au delà de HLB 9.

Ces émulsions sont instables et présentent un crémage important peu de temps après la fabrication.

2.2-3) Huile d'oeillette : Les résultats sont assez analogues à ceux fournis par l'huile d'olive, la stabilité des émulsions étant toutefois encore moins grande : des émulsions de consistance élevée sont obtenues de HLB 6 à 10,5. Au delà de cette valeur les émulsions sont instables.

2.2-4) Huile d'arachide hydrogénée : Comme pour les huiles précédentes deux groupes d'émulsions sont obtenus. Celles de bas HLB (de 6 à 9,5) ont une viscosité très élevée. Celles de HLB supérieurs à 10 sont fluides mais instables (crémage).

Pas plus que pour les autres huiles végétales il n'est possible de préciser la valeur du HLB critique.

2.2-5) Huile de ricin. Toutes les émulsions de cette série sont instables.

CONCLUSION

A côté des nombreuses recherches réalisées avec une huile de vaseline épaisse, quelques essais ont été pratiqués avec d'autres phases huileuses appartenant soit au groupe des hydrocarbures, soit à celui des huiles végétales.

Il apparaît que, dans le domaine des hydrocarbures, le HLB critique varie avec la nature de la phase huileuse. Des recherches réalisées par LO. (203) dans notre laboratoire avec des hydrocarbures plus simples ont montré que sa variation suit celle de la constante diélectrique.

Dans le domaine des huiles végétales, les émulsions obtenues sont moins stables. La structure et la polarité des surfactifs utilisés ne sont pas adaptées à celles des phases huileuses de nature glycéridique et d'autres recherches devront être entreprises avec d'autres types d'émulsionnants.

Conclusion

L'un des problèmes les plus importants posés par la préparation des émulsions est celui du choix des émulsifiants. Pour faciliter ce dernier GRIFFIN a proposé deux notions nouvelles :

- Celle de balance hydrophile-lipophile des surfactifs. Celle-ci, désignée habituellement par le sigle HLB et dont la valeur permet d'apprécier l'hydrophilie des surfactifs.

- Celle de HLB critique des huiles. Selon GRIFFIN chaque huile est caractérisée par un HLB critique ou HLB optimal. Il suffit pour être assuré de l'obtention d'une émulsion fluide et stable d'utiliser un émulsifiant ou un mélange d'émulsifiants dont le HLB est égal au HLB critique de l'huile.

Depuis les travaux de GRIFFIN de nombreuses recherches ont été consacrées au HLB des surfactifs. En revanche, très peu ont été réalisées sur le HLB critique des huiles et le but du présent travail était de préciser l'intérêt de cette notion.

Il fallait pour cela mettre au point une méthode permettant de déterminer le HLB critique d'une huile avec précision. Il était nécessaire aussi de chercher à mieux connaître la structure et les propriétés de l'émulsion obtenue à ce HLB. Il fallait surtout examiner l'influence sur la valeur du HLB critique d'un certain nombre de facteurs : mode de fabrication des émulsions, concentration et nature chimique des émulsifiants. A cette fin plusieurs milliers d'émulsions ont été préparés en prenant comme phase huileuse une huile de vaseline épaisse conforme à la Pharmacopée française et comme émulsifiants des mélanges de deux surfactifs non-ioniques : l'un lipophile, l'autre hydrophile.

Les résultats permettent de tirer un certain nombre de conclusions portant, d'une part, sur la valeur du HLB critique et l'émulsion obtenue à ce niveau, d'autre part, sur les caractères des émulsions préparées aux autres HLB.

Toutes ces conclusions sont originales car aucune étude systématique de ce type n'avait été réalisée jusqu'à présent.

1. HLB critique : Quatre remarques s'imposent.

1.1. L'ensemble des résultats montre qu'il existe effectivement pour une huile donnée une valeur privilégiée du HLB du mélange d'émulsifiants pour laquelle l'huile fournit une émulsion présentant les caractères particuliers suivants :

- Une taille de particules minimale (inférieure à $0,5 \mu$ dans le cas de l'huile étudiée). Celle-ci ne peut s'expliquer que par une faible tension interfaciale associée cependant à un coefficient d'étalement négatif.

- Une viscosité minimale (de l'ordre de 10 centipoises pour l'huile utilisée). Le comportement rhéologique est très proche de celui des produits newtoniens, et le seuil d'écoulement pratiquement nul. La faible viscosité est liée à l'importance de l'aire interfaciale permettant l'adsorption de la totalité des surfactifs utilisés.

- Une stabilité maximale. L'émulsion n'a tendance ni au crémage (faible taille des particules) ni à la coalescence (film interfacial présentant une résistance et une élasticité optimales).

1.2. Dans le cas des huiles de vaseline et de divers hydrocarbures liquides le HLB critique peut être déterminé avec précision. Il suffit de préparer une série d'émulsions à différents HLB et de les soumettre à un certain nombre de tests qui ont été mis au point dans ce travail. L'examen macroscopique permet une première approximation (reflet bleuté). La détermination de la taille des particules précise la valeur du HLB critique. La mesure de la viscosité et celle de la stabilité doivent la confirmer.

En opérant dans ces conditions, il a été trouvé pour l'huile de vaseline utilisée un HLB critique égal à 8,5.

1.3. Au sein d'une série d'émulsions à différents HLB, l'émulsion présentant les caractères décrits pour le HLB critique est située entre deux zones d'émulsions instables :

- Les émulsions obtenues aux HLB inférieurs à la valeur du HLB critique présentent le phénomène de coalescence. Celui-ci immédiatement apparent dans le cas où les surfactifs sont liquides est masqué lorsque ces derniers sont solides. Lors du refroidissement il se forme, en effet, un réseau de coagel et les préparations obtenues sont apparemment stables à la température ordinaire grâce à leur viscosité élevée. Conformément à leur structure ces préparations ont un comportement rhéologique de type plastique. Ce sont, le plus souvent, des corps de CASSON, avec un seuil d'écoulement assez élevé et présentant une thixotropie plus ou moins importante.

- Les émulsions obtenues aux HLB supérieurs à la valeur du HLB critique présentent un crémage d'autant plus important que le HLB est plus élevé.

1.4. Apparemment précise, reproductible et facile à déterminer, tout au moins pour certaines huiles (hydrocarbures liquides), la valeur du HLB critique est toutefois dépendante d'un certain nombre de facteurs dont l'influence a été étudiée d'une manière systématique au cours de ce travail.

- Le mode de fabrication n'a que peu d'incidence sur la valeur du HLB critique. Les seuls éléments déterminants sont la température de fabrication des émulsions et la durée d'agitation au cours du refroidissement. La température doit être supérieure au point de KRAFFT des surfactifs utilisés et l'agitation doit être poursuivie jusqu'à l'équilibre.

- La concentration en émulsionnants a une influence déterminante.

En accord avec les diagrammes de phase surfactif-huile-eau établis par divers auteurs les études réalisées montrent que le domaine des émulsions vraies n'existe qu'entre des concentrations données de surfactifs et d'huile. Dans le cas des BRIJ, 92 et 96 par exemple, avec 20 % d'huile de vaseline, il s'étend entre 10 et 50 % d'émulsifiants par rapport à cette phase (2 à 10 % par rapport à la phase totale).

- Dans cette zone des émulsions vraies, il est net que la valeur du HLB critique dépend de la concentration en émulsifiants. Elle croît notablement avec l'augmentation de cette dernière.

- Pour des concentrations plus basses aucune émulsion stable n'est obtenue car la teneur en émulsifiants est inférieure à celle nécessaire pour la formation d'un film monomoléculaire à la surface des particules.

- Pour des concentrations supérieures il ne se forme plus d'émulsions vraies (dispersion d'un liquide dans un liquide) mais des dispersions d'huile dans un milieu rigide correspondant à du coagel. En outre, aux HLB élevés, il apparaît des textures de phases lisse et de médian.

- L'influence de la nature chimique des émulsifiants est plus difficile à préciser. Les essais réalisés avec différents types de surfactifs non-ioniques (éthers ou esters de polyoxyéthylène-glycols, esters de sorbitane, polyhydroxyéthylés et non polyhydroxyéthylés, esters de glycérol ...) permettent de faire les remarques suivantes :

- Il apparaît que le HLB des surfactifs proposé par GRIFFIN ne correspond pas toujours à l'hydrophilie réelle des surfactifs. Cette dernière, en particulier, semble être une fonction linéaire du nombre de groupements oxyde d'éthylène présents dans la molécule. Ce résultat est en désaccord avec le théorie de GRIFFIN selon laquelle la courbe représentant le HLB en fonction

du nombre de groupements oxyde d'éthylène à une allure asymptotique.

- L'additivité des HLB ne semble pas être une règle absolue. Elle peut être considérée comme valable lorsque les deux surfactifs associés sont du même type chimique : éthers de polyoxyéthylène-glycols, par exemple. Elle l'est moins lorsque les deux produits appartiennent à des groupes différents.

- Le HLB critique d'une huile varie probablement avec la nature des émulsionnants. Il semble en particulier qu'il y ait des différences importantes suivant que les surfactifs appartiennent au groupe des éthers de polyoxyéthylène-glycols ou à celui des esters de sorbitanne.

2. Influence de divers facteurs sur les caractères des émulsions obtenues aux différents HLB.

Menée parallèlement à la recherche de l'influence des mêmes facteurs sur la valeur du HLB critique et sur les caractères de l'émulsion obtenue à ce niveau, cette étude a permis de préciser un certain nombre de faits importants.

2.1. Comme au niveau du HLB critique, les différents éléments du mode de fabrication n'ont pas tous la même incidence. Le mode d'introduction des constituants (émulsionnants, eau, huile) a relativement peu d'influence. L'appareillage, (utilisation de grandes vitesses d'agitation, de différents types de mélangeurs ou d'homogénéisateurs) permet de réduire la taille des particules sans nécessairement augmenter la stabilité. En revanche, comme au HLB critique la température de fabrication et la durée d'agitation sont déterminantes pour l'obtention d'émulsions présentant une stabilité maximale.

2.2. La concentration en émulsionnants joue comme il pouvait être attendu un rôle important dans la stabilité des émulsions. Différents auteurs ont étudié ce facteur sans toutefois se préoccuper de l'hydrophilie du mélange d'émulsionnants. Les

expériences réalisées dans ce travail montrent que le mécanisme est différent selon le HLB. Aux HLB élevés, la stabilité augmente avec la concentration en surfactifs par suite essentiellement de la diminution de la taille des particules (liée à un abaissement de la tension interfaciale). Aux bas HLB, en revanche, la stabilité plus grande n'est qu'apparente et résulte d'une augmentation de la viscosité.

2.3. L'influence de la nature des surfactifs est également très intéressante. Il apparaît qu'aux HLB inférieurs au HLB critique, les caractères des émulsions dépendent principalement du surfactif lipophile, notamment de sa consistance (liquide ou solide). Aux HLB élevés, il apparaît dans tous les cas des émulsions fluides présentant un crémage plus ou moins rapide mais avec l'huile de vaseline la taille des particules dépend de la structure des émulsionnants. Elle est plus fine lorsque le couple d'émulsionnants est un mélange d'éthers de polyoxyéthylène-glycols que lorsqu'il s'agit d'un mélange d'esters de sorbitane plus ou moins polyoxyéthylénés. De même, les émulsions sont moins stables lorsque la chaîne lipophile d'un surfactif est en C_{12} . Cette constatation est en relation avec la nécessité qu'il y a d'une certaine compatibilité entre la polarité de la phase huileuse et celle des surfactifs utilisés.

Au total, l'étude réalisée présente ainsi un double intérêt :

- Elle permet de mieux connaître l'influence des facteurs les plus importants sur les caractères des émulsions.

- Elle montre que les problèmes posés par la préparation des émulsions ne sont pas résolus par les notions de HLB et de HLB critique. L'intérêt de ces deux notions dans la formulation des émulsions est indiscutable. Il ne fait aucun doute que la connaissance du HLB des surfactifs et celle du HLB critique des huiles facilitent le choix des émulsionnants et donnent un caractère plus rationnel à la fabrication des émulsions. Les résultats acquis dans ce travail montrent toutefois que la notion de HLB critique a une portée moins générale que ne le laissait prévoir GRIFFIN. Son intérêt est limité, en particulier par l'influence qu'ont sur sa valeur divers facteurs : température de fabrication, nature et concentration des émulsionnants. Ces conclusions sont en outre renforcées par la difficulté qu'il y a à déterminer le HLB critique des huiles n'appartenant pas au groupe des hydrocarbures (huiles végétales). De ce fait, il apparaît que d'autres méthodes doivent être utilisées pour rendre plus scientifique la formulation des émulsions. Parmi celles-ci, l'une des plus rationnelle est celle préconisée par LACHAPPT, qui est fondée sur l'établissement des diagrammes de phase surfactifs-huile-eau. Ce procédé, qui mériterait d'être mieux connu des pharmaciens, est actuellement à l'étude dans notre laboratoire. Il faut souhaiter qu'il permette la disparition de l'empirisme qui a longtemps prévalu dans le domaine des émulsions.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) ALEXANDER (A.E.).- Surface Chemistry. Longmans, 1951, Londres.
- (2) RUYSSSEN (R.) et MOLLE (L.).- Principes de Chimie Physique à l'usage des pharmaciens et biologistes. Masson et Cie, 1965, Paris.
- (3) REIS (T.).- Chimie Physique des surfaces. Dunod, 1952, Paris.
- (4) SCHWARTZ (A.M.) et PERRY (J.W.).- Chimie et Technologie des agents tensio-actifs. Dunod, 1955, Paris.
- (5) MOILLIET (J.L.), COLLIE (B.) et BLACK (W.).- Surface Activity. Spon, 1961, Londres.
- (6) DAVIES (J.T.) et RIDEAL (E.K.).- Interfacial Phenomena. Academic Press, 1963, New-York.
- (7) OSIPOW (L.I.).- Surface Chemistry : Theory and industrial applications. Reinhold, 1964, Londres.
- (8) SHAW (D.J.).- Introduction to Colloid and Surface Chemistry. Butterworths, 1966, Londres.
- (9) CZETSCH-LINDENWALD (H.V.) et FIEDLER (H.P.).- Hilfsstoffe für Pharmazie und angrenzende Gebiete. Cantor KG, 1963, Aulendorf.
- (10) DEVAUX (H.).- Proc. Verb. Soc. Phys. Nat., 1903, 1904, 1912, Bordeaux.
- (11) ADAM (N.K.).- Proc. Roy. Soc. London, 1922, 101, 452.
- (12) MARCELLIN (A.).- Ann. phys., 1925, 4, 459.
- (13) ALEXANDER (J.).- Colloid Chemistry, Theoretical and Applied. Reinhold, 1944-46, New-York.
- (14) LANGMUIR (I.).- J. Amer. Chem. Soc., 1917, 39, 1865.
- (15) LYONS (C.G.).- J. Chem. Soc., 1930, 623.

- (16) BANCROFT (W.D.).- J. Phys. Chem., 1913, 17, 514.
- (17) SCHULMAN (J.H.) et RIDEAL (E.K.).- Proc. Roy. Soc., 1931, A. 130, 284.
- (18) SCHULMAN (J.H.) et COCKBAIN (E.G.).- Trans. Farad. Soc., 1940, 36, 651.
- (19) DERVICHIAN (D.G.).- Surface Phenomena in Chemistry and Biology. Danielli Pankhurst et Riddifort, 1958, New-York.
- (20) SAÏAS (E.).- Contribution à l'étude des associations lipo-protéiques en couches monomoléculaires à la surface des solutions aqueuses. Thèse Doctorat Université Pharmacie, Barneoud, 1942, Paris.
- (21) DERVICHIAN (D.G.) et LACHAMPT (F.).- Bull. Soc. Chim., 1945, 12, 189.
- (22) RIMLINGER (G.).- Parfum. Cosmet. Sav., 1964, 7, 396.
- (23) GUILLOT (M.).- Boll. Chim. Farm., 1962, 101, 81.
- (24) ALEXANDER (A.E.) et JOHNSON (P.).- Colloid Science. University Press, 1949, Londres.
- (25) ADAMSON (P.).- Physical Chemistry of Surface. Interscience, 1960, New-York.
- (26) COEHN (A.).- Ann. Physik., 1898, 66, 217.
- (27) SHERMAN (P.).- Emulsion Science. Academic Press, 1968, Londres.
- (28) HELMHOLTZ (H.).- Wied. Ann., 1882, 7, 337.
- (29) HELMHOLTZ (H.).- Ges. Athande., 1882, 1, 855.
- (30) GOUY (G.).- C.R. Acad. Sci., 1909, 149, 654.
- (31) GOUY (G.).- J. Phys., 1910, 9, 547.
- (32) GOUY (G.).- Ann. Phys., 1917, 7, 129.
- (33) STERN (Z.).- Elektrochim., 1924, 30, 508.

- (34) DEBYE (P.) et HÜCKEL (E.).- Phys. Z., 1923, 24, 185.
- (35) VERWEY (E.J.W.).- Trans. Farad. Soc., 1940, 36, 192.
- (36) VAN den TEMPEL (M.).- Rec. trav. chim., 1953, 72, 419.
- (37) BECHER (P.).- Emulsions : Theory and Practice.
Reinhold, 1965, New-York.
- (38) BUSSE (L.W.), SWINLOSKY (J.V.) et RIEGELMAN (S.) in LYMAN
(R.A.).- American Pharmacy. Lippincott , 1947,
Philadelphie.
- (39) MARTIN (A.N.).- Physical Pharmacy. Lea et Febiger, 1969,
Philadelphie.
- (40) NASH (R.A.).- Drug. Cosm. Ind., 1965, 97, 843.
- (41) MAHLER (E.).- Les dispersions, leur structure, leur
stabilité et l'étude de leur consistance.
Cameucamugli, 1968, Lyon.
- (42) VERWEY (E.J.W.) et OVERBEEK (J.Th. G.).- Theory of the
stability of lyophobic colloids. Elsevier, 1948,
Amsterdam.
- (43) DERJAGUIN (B.V.) et LANDAU (L.).- Acta. Phys. Chim., URSS.
1941, 14, 633.
- (44) HAYDON (D.A.) et SRIVASTAVA (S.N.).- Proc. 4^{ème} Int.
Congress on Surface Activity. 1964, Bruxelles.
- (45) DUPRE (A.).- Théorie mécanique de la chaleur.
Gauthier-Villars, 1869, Paris.
- (46) COCKBAIN (E.G.) et Mc ROBERTS (T.S.).- J. Coll. Sci.,
1953, 8, 440.
- (47) SUMNER (G.G.) in CLAYTON'S.- The theory of emulsions and
their technical treatment. Churchill, 1954, Londres.
- (48) VAN den TEMPEL (M.).- Proc. 2^{ème} Intern. Congress on
Surface Activity. Butterworths, 1957, Londres.

- (49) VON SMOLUCHOWSKY (M.).- Phys. Z., 1916, 17, 557.
- (50) KING (A.) et MUKHERJEE (L.).- J. Soc. Chem. Ind., 1939, 58, 243.
- (51) KING (A.) et MUKHERJEE (L.).- J. Soc. Chem. Ind., 1940, 59, 185.
- (52) DAVIES (J.T.).- Proc. 2^{ème} Intern. Congress on Surface Activity. Butterworths, 1957, Londres.
- (53) OSTWALD (W.O.).- Kolloïd Z., 1910, 6, 103.
- (54) PICKERING (S.U.).- J. Chem. Soc., 1907, 91, 2002.
- (55) BATHNAGAR (S.S.).- J. Chem. Soc., 1920, 117, 542.
- (56) CLOWES (G.H.).- J. Phys. Chem., 1916, 20, 407.
- (57) BANCROFT (W.D.).- J. Phys. Chem., 1915, 19, 275.
- (58) MAHLER (E.).- Chim. et Ind., 1945, 53, 12.
- (59) BANCROFT (W.D.) et TUCKER (C.W.).- J. Phys. Chem., 1927, 31, 1680.
- (60) HILDEBRAND (J.H.).- J. Phys. Chem., 1941, 45, 1303.
- (61) DVORETSKAYA (R.M.).- Kolloïd Zhur., 1949, 11, 311.
- (62) ISEMURA (T.) et KIMURA (Y.).- Mem. Inst. Sci. Ind. Research. Saka. Univ., 1948, 6, 104.
- (63) CORRAN (J.W.).- Emulsion Technology. Chemical Publishing Co, 1946, Brooklyn.
- (64) WELLMAN (V.E.) et TARTAR (H.V.).- J. Phys. Chem., 1930, 34, 379.
- (65) SALISBURY (R.), LEVALLEN (E.E.) et CHAVKIN (L.T.).- J. Amer. Pharm. Assoc., 1954, 43, 117.
- (66) QUINCKE (G.).- Poggendorff. Ann. Phys. Chem., 1870, 139, 1.
- (67) DONNAN (F.G.) et POTTS (H.E.).- Kolloïd Z., 1910, 7, 208.

- (68) LEWIS (W.C.).- Kolloïd Z., 1909, 4, 211.
- (69) KING (A.).- Trans. Farad. Soc., 1941, 37, 168.
- (70) SCHULMAN (J.H.) et RIDEAL (E.K.).- Proc. Roy. Soc., 1937, 112 B, 29.
- (71) SCHULMAN (J.H.) et STENHAGEN (E.).- Proc. Roy. Soc., 1938, 126 B, 355.
- (72) SCHULMAN (J.H.) et FRIEND (J.A.).- Kolloïd Z., 1949, 115, 67.
- (73) BLAKEY (B.C.) et LAWRENCE (A.S.C.).- Disc. Farad. Soc., 1954, 18, 268.
- (74) KREMNEV (L. Ya.) et SOSKIN (S.A.).- Kolloïd Zhur., 1947, 9, 269.
- (75) KREMNEV (L. Ya.) et SOSKIN (S.A.).- Kolloïd Zhur., 1949, 11, 24.
- (76) KREMNEV (L. Ya.) et KUIBINA (N.I.).- Kolloïd Zhur., 1951, 13, 38.
- (77) KREMNEV (L. Ya.).- Kolloïd Zhur., 1958, 20, 546.
- (78) ROBERTS (C.H.).- J. Phys. Chem., 1932, 36, 3087.
- (79) CLAYTON (W.).- Theory of emulsions. Blakiston, 1933, Philadelphie.
- (80) GOODEY (J.H.).- Austr. Chem. Inst., J. ~~Ch~~ . Proc., 1949, 16, 47.
- (81) GRIFFIN (W.C.).- J. Soc. Cosmet. Chemists, 1949, 1, 311.
- (82) GRIFFIN (W.C.).- Toilet Goods Assoc., 1946, 6, 43.
- (83) GRIFFIN (W.C.).- J. Soc. Cosmet. Chemists, 1954, 5, 249.
- (84) Atlas Chemical Industries, Inc., "The Atlas HLB System" ^{2nd} ed. Delaware, 1963, Wilmington.
- (85) KAWAKAMI (Y.).- Kagaku, 1953, 23, 546.

- (86) MOORE (C.D.) et BELL (M.).- Perfumery and Cosmet., 1956, 29, 893.
- (87) ALEXANDER (H.C.), CHUN (A.H.) et MARTIN (A.N.).- J. Pharm. Sci., 1961, 50, 732.
- (88) DAVIES (J.T.) et RIDEAL (E.K.).- J. Colloid Sci., 1954, 1, 1.
- (89) DAVIES (J.T.).- Perfumery and essential oil records, 1952, 43, 338.
- (90) RIMLINGER (G.).- Parf. Cosmet. Sav., 1968, 11, 22.
- (91) GRIFFIN (W.C.).- in KIRK - Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology", Interscience Encyclopedia, Inc., 1950, New-York.
- (92) GREENWALD (H.L.), BROWN (G.L.) et FINEMAN (M.N.).- Anal. Chem., 1956, 28, 1693.
- (93) NAKAGAWA (T.) et NAKATA (I.).- J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. sect., 1956, 59, 1154.
- (94) HARVA (O.), KIVALO (P.) et Keltakallio (A.).- Suomen Kemistilähti, 1959, 32 B, 52.
- (95) HUEBNER (V.R.).- Anal. Chem., 1962, 34, 488.
- (96) BECHER (P.) et BIRKMEIER (R.L.).- J. Amer. Oil Chemist's Soc., 1964, 41, 169.
- (97) HSIAD (L.), DUNNING (H.N.) et LORENZ (P.B.).- J. Phys. Chem., 1956, 60, 657.
- (98) BECHER (P.).- J. Amer. Pharm. Assoc. Sci. Ed., 1959, 63, 1675.
- (99) WACHS (W.) et HAYANO (S.).- Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1962, 54, 1043.
- (100) WACHS (W.).- Adhaesion, 1962, 11, 553.
- (101) WACHS (W.) et REINHARDT (R.).- Kolloid Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere, 1965, 202, 50.

- (102) SCHOTT (H.).- J. Pharm. Sci., 1969, 58, 1131.
- (103) ROSS (S.), CHEN (E.S.) , BECHER (P.) et RANAUTO (H.J.).- J. Phys. Chem., 1959, 63, 1681.
- (104) BECHER (P.).- J. Soc. Cosmet. Chemists, 1960, 11, 325.
- (105) GRIFFIN (W.C.).- Official Digest Federation Paint and Varnish Prod. clubs, 1958, 28, 446.
- (106) SCHOTT (H.).- J. Pharm. Sci., 1969, 58, 1443.
- (107) CHUN (A.H.), JOSLIN (R.S.) et MARTIN (A.N.).- Drug Cosm. Ind., 1958, 82, 164.
- (108) ROBBERS (J.E.) et BHATIA (V.N.).- J. Pharm. Sci., 1961, 50, 708.
- (109) OHBA (N.).- Bull. Chem. Soc. Japan, 1962, 35, 1016.
- (110) OHBA (N.).- Bull. Chem. Soc. Japan, 1962, 35, 1171.
- (111) RIMLINGER (G.).- Parfum. Cosmet. Sav., 1965, 8, 174.
- (112) RACZ (I.) et ORBAN (E.).- J. Colloid Sci., 1965, 20, 99.
- (113) ARRAUDEAU (J.P.).- Communication personnelle.
- (114) GORMAN (W.G.) et HALL (G.D.).- J. Pharm. Sci., 1963, 52, 442.
- (115) MIDDLETON (J.J.).- J. Soc. Cosmet. Chemists, 1968, 19, 129.
- (116) SHINODA (K.) et SAITO (H.).- J. Colloid Interface Sci., 1969, 30, 258.
- (117) BLONCHARD (P.).- Parfum. Cosmet. Sav., 1969, 12, 2.
- (118) LOWENTHAL (W.).- J. Pharm. Sci., 1968, 57, 514.
- (119) GUESS (W.L.).- J. Amer. Pharm. Assoc., 1960, 49, 736.
- (120) GUESS (W.L.).- J. Pharm. Sci., 1961, 50, 238.
- (121) MITHAL (B.M.) et KASID (J.L.).- Indian J. Pharm., 1965, 27, 116.

- (122) MARILIER (M.).- Bull . Soc. Dermo - Pharmacie,
1959, 3, 8.
- (123) OHBA (N.).- Bull. Chem. Soc. Japan, 1962, 35, 1021.
- (124) OHBA (N.).- Bull. Chem. Soc. Japan, 1962, 35, 1175.
- (125) PETROSSI (U.).- La Chimica e l'Industria, 1968,
50, 1307.
- (126) AOKI (M.), YATA (N.), KATO (K.) et YOSHIOKA (I.).-
Chem. Pharm. Bull., 1970, 18, 36.
- (127) SEILLER (M.), LEGRAS (T.), PUISIEUX (F.) et LE HIR (A.).-
Ann. Pharm. fr., 1967, 25, 723.
- (128) SUNKES (W.C.) et SPERANDIO (G.J.).- American Perfumer,
1961, 76, 26.
- (129) LIN (T.J.).- J. Soc. Cosmet. Chemists, 1970, 21, 365.
- (130) MUNZEL (K.).- J. Soc. Cosmet. Chemists, 1968, 19, 289.
- (131) ETTER (J.Cl.) et SAVOIA (C.).- Pharm. Acta Helvetiae,
1970, 45, 203.
- (132) LEVIUS (H.P.) et DROMMOND (F.G.).- J. Pharm. Pharmacol.,
1953, 5, 743.
- (133) REHFELD (S.J.).- J. Phys. Chem., 1962, 66, 1966.
- (134) VOLD (R.D.) et GROOT (R.C.).- J. Phys. Chem.,
1962, 66, 1969.
- (135) SANDERS (H.L.), SUTER (H.R.) et GARVERICH (E.R.).-
Soap and Chem. Special ties, 1954, 30, 99.
- (136) BOLTON (M.E.) et MARSHALL (A. W.).- Soap Sanit.
Chemicals, 1949, 25, 129.
- (137) LAWRENCE (A.S.C.) et MILLS (O.S.).- Disc. Faraday Soc.,
1954, 18, 98.
- (138) ALBERS (W.) et OVERBEEK (J. Th. G.).- J. Colloid Sci.,
1960, 15, 489.

- (139) APPINO (J.B.), CHRISTIAN (J.E.) et BANKER (G.S.).-
J. Pharm. Sci., 1962, 51, 254.
- (140) LLYOD (N.E.).- J. Colloïd Sci., 1959, 14, 441.
- (141) JELLINEK (H.H.) et ANSON (H.A.).- J. Soc. Chem. Ind.,
1949, 68, 108.
- (142) KRAEMER (E.O.) et STAMM (A.J.).- J. Am. Chem. Soc.,
1924, 46, 2709.
- (143) VAN den WAARDEN (M.).- J. Colloïd Sci., 1954, 9, 215.
- (144) BILLMEYER (F.W.).- J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 4636.
- (145) OTTEWILL (R.H.) et WILKINS (D.J.).- J. Colloïd Sci.,
1960, 15, 572.
- (146) HIGUCHI (W.).- J. Pharm. Sci., 1964, 53, 405.
- (147) WALSTRA (P.) et DORTWIJ (N.).- J. Colloïd Interface Sci.,
1960, 29, 424.
- (148) SCHRENZEL (M.).- Pharm. Acta Helvetiae, 1966, 41, 218.
- (149) SHOTTON (E.) et DAVIS (S.S.).- J. Pharm. Pharmacol.,
1968, 20, 430.
- (150) BARDET (L.), DELONCA (H.), LACOSTE (J.) et MAILLOLS (H.).-
Trav. Soc. Pharm. Montpellier, 1969, 29, 101.
- (151) ROBERTSON (T.B.).- Kolloïd Z., 1910, 7, 7.
- (152) FAWAZ (F.), CHAIGNEAU (M.), GIRY (L.) et PUISIEUX (F.).-
C.R. Acad. Sc., Paris, 1970, 270, 1577.
- (153) MIET (C.), FAWAZ (F.), CHOIX (M.) et PUISIEUX (F.).-
Ann. Pharm. fr. (à paraître).
- (154) MULLEY (B.A.) et MARLAND (J.S.).- J. Pharm. Pharmacol.,
1970, 22, 243.
- (155) De NAVARRE (M.G.).- Chemistry and Manufacture of
Cosmetics. Van Nostrand, 1941, New-York.
- (156) De NAVARRE (M.G.).- Chemistry and Manufacture of
Cosmetics. Van Nostrand, 1962, Princetown.

- (157) LIN (T.J.).- J. Soc. Cosmet. Chemists, 1968, 19, 683.
- (158) LIN (T.J.) et LAMBRECHTS (J.C.).- J. Soc. Cosmet. Chemists, 1969, 20, 627.
- (159) LIN (T.J.) et LAMBRECHTS (J.C.).- J. Soc. Cosmet. Chemists, 1969, 20, 185.
- (160) BOYLAN (J.C.), DEKAY (H.G.) et BANKER (G.S.).- J. Pharm. Sci., 1962, 51, 742.
- (161) STANKO (G.L.), FIEDLER (W.C.) et SPERANDIO (G.J.).- J. Soc. Cosmet. Chemists, 1954, 5, 39.
- (162) RUEMELE (T.).- Manufacturing Chemists, 1956, 10, 431.
- (163) MULLINS (J.D.) et BECKER (C.H.).- J. Amer. Pharm. Assoc. Sc., Ed., 1956, 45, 105.
- (164) HÜTIG (G.F.) et STADLER (H.).- Monatsh. Chem., 1957, 88, 150.
- (165) SIRAGUSA (J.M.), HUSA (W.J.) et BECKER (C.H.).- Amer. J. Pharm., 1957, 129, 152.
- (166) PECK (G.E.), DEKAY (H.G.) et BANKER (G.S.).- J. Amer. Pharm. Assoc., 1960, 49, 75.
- (167) FINIEL (A.).- Chim. et Ind., 1960, 83, 183.
- (168) SINGISER (R.E.) et BEAL (M.B.).- J. Amer. Pharm. Assoc., 1960, 49, 482.
- (169) BENSON (F.R.), GRIFFIN (W.C.) et TRUAX (H.M.).- J. Soc. Cosmet. Chemists, 1962, 13, 437.
- (170) SCOTT (M.W.).- J. Pharm. Sci., 1964, 53, 208.
- (171) FISCHER (E.K.) et HARKINS (W.D.).- J. Phys. Chem., 1932, 36, 98.
- (172) VAN den TEMPEL (M.).-Stability of Oil-in-Water emulsions. Rubber-Stichting, 1953, Delft.
- (173) LANGEVIN (L.M.).- J. Amer. Pharm. Assoc., 1933, 22, 728.

- (174) WILSON (C.L.) et PARKE (J.B.).- Quart. J. Pharm. Pharmacol., 1936, 9, 188.
- (175) TUMS (B.A.).- J. Chem. Soc., 1941, 2, 542.
- (176) HADGRAFT (J.W.).- J. Pharm. Pharmacol., 1954, 6, 816.
- (177) RICHARDS (R.M.) et WHITTET (T.D.).- Pharm. J. 1955, 20, 141.
- (178) RIEGELMAN (S.) et PICHON (N.G.).- American Perfumer, 1962, 77, 31.
- (179) SHERMAN (P.).- Research, 1955, 8, 396.
- (180) AXON (A.).- J. Pharm. Pharmacol., 1956, 8, 762.
- (181) ROWE (E.L.).- J. Pharm. Sci., 1965, 54, 260.
- (182) HAMILL (R.D.) et PETERSEN (R.V.).- J. Pharm. Sci., 1966, 55, 1268.
- (183) DAVIES (J.T.) et MAYERS (G.R.A.).- Trans. Farad. Soc., 1960, 56, 691.
- (184) HAMILL (R.D.) et PETERSEN (R.V.).- J. Pharm. Sci., 1966, 55, 1274.
- (185) TALMAN (F.A.), DAVIES (P.J.) et ROWAN (E.M.).- J. Pharm. Pharmacol., 1968, 20, 513.
- (186) RIMLINGER (G.).- Parfum. Cosmet. Sav., 1966, 9, 158.
- (187) SEILLER (M.), ARGUILLERE (C.), DAVID (P.), PUISIEUX (F.), et LE HIR (A.).- Ann. Pharm. fr., 1968, 26, 557.
- (188) LACHAMPT (F.).- Rev. fr. Corps Gras., 1969, 2, 87.
- (189) LUZZATI (V.), MUSTACHI (H.) et SKOULIOS (A.).- Disc. Farad. Soc., 1958, 25, 46.
- (190) BARRY (B.W.).- J. Pharm. Pharmacol., 1969, 21, 533.
- (191) LACHAMPT (F.) et VILA (R.M.).- 4^{ème} Congrès International de Chimie Cosmétique. Varia, 1966, Paris.

- (192) TREGUIER (J.P.).- Recherches effectuées dans le Cadre du D.E.P.S. de Pharmacotechnie Industrielle. 1970, Paris.
- (193) COCKTON (J.R.) et WYNN (J.B.).- J. Pharm. Pharmacol., 1952, 4, 959.
- (194) RIMLINGER (G.).- La France et ses parfums, 1970, 7, 235.
- (195) SEILLER (M.), LEGRAS (T.), PUISIEUX (F.) et LE HIR (A.).- Ann. Pharm. fr., 1970, 28, 425.
- (196) SIGGIA (S.), STARKE (A.C.), GARIS (J.J.) et STAHL (C.R.).- Anal. Chem., 1958, 30, 115.
- (197) MORGAN (P.W.).- Industrial and Engineering Chemistry, 1946, 18, 500.
- (198) HEUSCH (R.).- Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1970, 72, 969.
- (199) REINER (M.), OUTIN (J.) et OUTIN (M.).- Rhéologie théorique. Dunod, 1955, Paris.
- (200) SCOTT BLAIR (G.W.).- Elementary Rheology. Academic Press, 1969, Londres.
- (201) PERSOZ (B.).- Introduction à l'étude de la rhéologie. Dunod, 1960, Paris.
- (202) GRIFFIN (W.C.), RANAUTO (H.J.) et ADAMS (A.D.).- 4^{ème} Congrès International de Chimie Cosmétique, Varia, 1966, Paris.
- (203) LO (I.), LEGRAS (T.), SEILLER (M.), CHOIX (M.) et PUISIEUX (F.).- Ann. Parm. fr., à paraître.

INDEX ALPHABETIQUE DES AUTEURS CITES

- ADAM (N.K.). - (11).
ADAMS (A.D.). - (202).
ADAMSUN (P.). - (25).
ALBERS (W.). - (138).
ALEXANDER (A.E.). - (1)(24).
ALEXANDER (H.C.). - (87).
ALEXANDER (J.). - (13).
ANSUN (H.A.). - (141).
ADKI (M.). - (126).
APPINO (J.B.). - (139).
ARGUILLERE (C.). - (187).
ARRAUDEAU (J.P.). - (113).
AXON (A.). - (180).
BANCROFT (W.D.). - (16)(57)(59).
BANKER (G.S.). - (139) (160)(166).
BARDET (L.). - (150).
BARRY (B.W.). - (190).
BATHNAGAR (S.S.). - (55).
BEAL (M.B.). - (168).
BECHER (P.). - (37)(96)(98)(103)(104).
BECKER (C.H.). - (163)(165).
BELL (M.). - (86).
BENSON (F.R.). - (169).
BHATIA (V.N.). - (108).

BILLMEYER (F.W.). - (144).
BIRKMEIER (R.L.). - (96).
BLACK (W.). - (5).
BLAKEY (B.C.). - (73).
BLONCHARD (P.). - (117).
BOLTON (M.E.). - (136).
BOYLAN (J.C.). - (160).
BROWN (G.L.). - (92).
BUSSE (L.W.). - (38).
CHAIGNEAU (M.). - (152).
CHAVKIN (L.T.). - (65).
CHEN (E.S.). - (103).
CHOIX (M.). - (153)(203).
CHRISTIAN (J.E.). - (139).
CHUN (A.H.). - (87)(107).
CLAYTON (W.). - (79).
CLOWES (G.H.). - (56).
COCKBAIN (E.G.). - (18)(46).
COCKTON (J.R.). - (193).
COEHN (A.). - (26).
COLLIE (B.). - (5).
CORRAN (J.W.). - (63).
CZETSCH. - LINDENWALD (H.V.). - (9).
DAVID (P.). - (187).
DAVIES (J.T.). - (6) (52) (88) (89)(183).
DAVIES (P.J.). - (187).

DAVIS (S.S.). - (149).
DEBYE (P.). - (34).
DEKAY (H.G.). - (160)(166).
DELONCA (H.). - (150).
De NAVARRE (M.G.). - (156)(157).
DERJAGUIN (B.V.). - (43).
DERVICHIAN (D.G.). - (19)(21).
DEVAUX (H.). - (10).
DONNAN (F.G.). - (67).
DRUMMOND (F.G.). - (132).
DUNNING (H.N.). - (97).
DUPRE (A.). - (45).
DVURETSKAYA (R.M.). - (61).
ETTER (J.C.). - (131).
FAWAZ (F.). - (152)(153).
FIEDLER (H.P.). - (9).
FIEDLER (W.C.). - (161).
FINEMAN (M.N.). - (92).
FINIEL (A.). - (167).
FISCHER (E.K.). - (171).
FRIEND (J.A.). - (72).
GARIS (J.J.). - (196).
GARVERICH (E.R.). - (135).
GIRY (L.). - (152).
GOODEY (J.H.). - (80).
GORMAN (W.G.). - (114).

GOUY (G.). - (30)(31)(32).
GREENWALD (H.L.). - (92).
GRIFFIN (W.C.). - (81)(82)(83)(91)(105)(169)(202).
GROOT (R.C.). - (134).
GUESS (W.L.). - (119)(120).
GUILLOT (M.). - (23).
HADGRAFT (J.W.). - (176).
HALL (G.D.). - (114).
HAMILL (R.D.). - (182)(184).
HARKINS (W.D.). - (171).
HARVA (O.). - (94).
HAYANO (S.). - (99).
HAYDON (D.A.). - (44).
HELMHOLTZ (H.). - (28)(29).
HEUSCH (R.). - (198).
HIGUCHI (W.). - (146).
HILDEBRAND (J.H.). - (60).
HSIAO (L.). - (97).
HÜCKEL (E.). - (34).
HUEBNER (V.R.). - (95).
HUSA (W.J.). - (165).
HÜTIG (G.F.). - (164).
ISEMURA (T.). - (62).
JELLINEK (H.H.). - (141).
JOHNSON (P.). - (24).
JOSLIN (R.S.). - (107).
KASID (J.L.). - (121).

KATO (K.). - (126).

KAWAKAMI (Y.). - (85).

KELTAKALLIO (A.). - (94).

KIMURA (Y.). - (62).

KING (A.). - (50)(51)(69).

KIVALO (P.). - (94).

KRAEMER (E.O.). - (142).

KREMNEV (L.Ya). - (74)(75)(76)(77).

KUIBINA (N.I.). - (76).

LACHAMPT (F.). - (21)(188)(191).

LACOSTE (J.). - (150).

LANBRECHTS (J.C.). - (158)(159).

LANDAU (L.). - (43).

LANGEVIN (L.M.). - (173).

LANGMUIR (I.). - (14).

LAWRENCE (A.S.C.). - (73)(137).

LEGRAS (T.). - (127)(195)(203).

LE HIR (A.). - (127)(187)(195).

LEVALLLEN (E.E.). - (65).

LEVIUS (H.P.). - (132).

LEWIS (W.C.). - (68).

LIN (T.J.). - (129)(157)(158)(159).

LLYOD (N.E.). - (140).

LO (I.). - (203).

LORENZ (P.B.). - (97).

LOWENTHAL (W.). - (118).

LUZZATI (V.). - (189).
LYONS (C.G.). - (15).
MAHLER (E.). - (41)(58).
MAILLOLS (H.). - (150).
MARCELLIN (A.). - (12).
MARILIER (M.). - (122).
MARLAND (J.S.). - (154).
MARSHALL (A.W.). - (136).
MARTIN (A.N.). - (39)(87)(107).
MAYERS (G.R.A.). - (183).
Mc ROBERTS (T.S.). - (46).
MIDDLETON (J.J.). - (115).
MIET (C.). - (153).
MILLS (D.S.). - (137).
MITHAL (B.M.). - (121).
MOILLIET (J.L.). - (5).
MOLLE (L.). - (2).
MOORE (C.D.). - (86).
MORGAN (P.W.). - (197).
MUKHERJEE (L.). - (50)(51).
MULLEY (B.A.). - (154).
MULLINS (J.D.). - (163).
MUNZEL (K.). - (130).
MUSTACHI (H.). - (189).
NAKAGAWA (T.). - (93).
NAKATA (I.). - (93).

NASH (R.A.). - (40).
OHBA (N.). - (109)(110)(123)(124).
OORTWIJ (N.). - (147).
ORBAN (E.). - (112).
OSIPOW (L.I.). - (7).
OSTWALD (W.O.). - (53).
OTTEWILL (R.H.). - (145).
OUTIN (J.). - (199).
OUTIN (M.). - (199).
OVERBEEK (J. Th. G.). - (42)(138).
PARKE (J.B.). - (174).
PECK (G.E.). - (166).
PERRY (J.W.). - (4).
PERSOZ (B.). - (201).
PETERSEN (R.V.). - (182)(184).
PETROSSI (U.). - (125).
PICHON (N.G.). - (178).
PICKERING (S.U.). - (54).
POTTS (H.E.). - (67).
PUISIEUX (F.). - (127)(152)(153)(187)(195)(203).
QUINCKE (G.). - (66).
RACZ (I.). - (112).
RANAUTO (H.J.). - (103)(202).
REHFELD (S.J.). - (133).
REINER (M.). - (199).
REINHARDT (R.). - (101).

REIS (T.). - (3).

RICHARDS (R.M.). - (177).

RIDEAL (E.K.). - (6)(17)(70)(88).

RIGELMAN (S.). - (38)(178).

RIMLINGER (G.). - (22)(90)(111)(186)(194).

ROBBERS (J.E.). - (108).

ROBERTS (C.H.). - (78).

ROBERTSON (T.B.). - (151).

ROSS (S.). - (103).

ROWAN (E.M.). - (185).

ROWE (E.L.). - (181).

RUEMELE (T.). - (162).

RUYSSEN (R.). - (2).

SAÍAS (E.). - (20).

SAITO (H.). - (116).

SALISBURY (R.). - (65).

SANDERS (H.L.). - (135).

SAVOIA (C.). - (131).

SCHOTT (H.). - (102)(106).

SCHRENZEL (M.). - (148).

SCHULMAN (J.H.). - (17)(18)(70)(71)(72).

SCHWARTZ (A.M.). - (4).

SCOTT (M.W.). - (170).

SCOTT BLAIR (J.W.). - (200).

SEILLER (M.). - (127)(187)(195)(203).

SHAW (D.J.). - (8).

- SHERMAN (P.). - (27)(179).
SHINODA (K.). - (116).
SHOTTUN (E.). - (149).
SIGGIA (S.). - (196).
SINGISER (R.E.). - (168).
SIRAGUSA (J.M.). - (165).
SKOULIOS (A.). - (189).
SOSKIN (S.A.). - (74)(75).
SPERANDIO (G.J.). - (128)(161).
SRIVASTAVA (S.N.). - (44).
STADLER (H.). - (164).
STAHL (C.R.). - (196).
STAMM (A.J.). - (142).
STANKO (G.L.). - (161).
STARKE (A.C.). - (196).
STENHAGEN (E.). - (71).
STERN (Z.). - (33).
SUMNER (G.G.). - (47).
SUNKES (W.C.). - (128).
SUTER (H.R.). - (135).
SWINLOSKY (J.V.). - (38).
TALMAN (F.A.). - (185).
TARTAR (H.V.). - (64).
TOMS (B.A.). - (175).
TREGUIER (J.P.). - (192).
TRUAX (H.M.). - (169).

TUCKER (C.W.). - (59).
VAN den TEMPEL (M.). - (36)(48)(172).
VAN den WAARDEN (M.). - (143).
VERWEY (E.J.W.). - (35)(42).
VILA (R.M.). - (191).
VOLD (R.D.). - (134).
VON SMOLUCHOWSKY (M.). - (49).
WACHS (W.). - (99)(100)(101).
WALSTRA (P.). - (147).
WELLMAN (V.E.). - (64).
WHITTET (T.D.). - (177).
WILKINS (D.J.). - (145).
WILSON (C.L.). - (174).
WINN (J.B.). - (193).
YATA (N.). - (126).
YOSHIOKA (I.). - (126).

T A B L E D E S M A T I E R E S

	Pages
INTRODUCTION	15
<u>PREMIERE PARTIE</u>	21
GENERALITES SUR LES EMULSIONS.	
I DEFINITIONS	23
II PHENOMENES DE SURFACE	28
Liquides purs	28
Solutions	38
III CLASSIFICATION DES SURFACTIFS	43
IV STRUCTURE ET MODE D'ACTION DES EMULSIONNANTS	52
Structure	52
Mode d'action	53
V DIFFERENTS TYPES D'INSTABILITE PRESENTES PAR LES	
EMULSIONS	67
Crémage, sédimentation	68
Démulsification	70
L'inversion de phase	80
VI THEORIES DE L'EMULSIFICATION	83
<u>DEUXIEME PARTIE</u>	87
LA BALANCE HYDROPHILE-LIPOPHILE DES SURFACTIFS.	
I DETERMINATION DU HLB PAR LA METHODE ORIGINALE DE GRIFFIN	92
II DETERMINATION DU HLB PAR CALCUL	96

	Pages
1) Méthode de GRIFFIN	96
2) Méthode de KAWAKAMI	98
3) Méthode de MOORE et BELL	98
4) Méthode de DAVIES	100
5) Méthode de RIMLINGER	108
 III DETERMINATION DU HLB DES SURFACTIFS PAR VOIE EXPERIMENTALE	 112
1) Dispersion dans l'eau	112
2) Titration aqueuse	113
3) Chromatographie sur papier	114
4) Chromatographie en phase gazeuse	115
5) Concentration micellaire critique	118
6) Par le coefficient d'étalement	122
7) Point de trouble	124
8) Mesure de la tension interfaciale	125
9) Test de l'émulsification	127
10) Mesure de la chaleur de dissolution	129
11) Mesure de la constante diélectrique	132
12) Par migration d'un colorant	134
13) Température d'inversion de phase	135
14) Analyse multirégressionnelle	139

TROISIEME PARTIE

CHAPITRE I - DETERMINATION DU HLB CRITIQUE D'UNE HUILE DE VASELINE	145
---	-----

	Pages
- TRAVAUX ANTERIEURS	148
- TRAVAUX PERSONNELS	150
I Recherches Préliminaires pour l'établissement du protocole expérimental	150
1. Formulation	150
2. Préparation des émulsions	153
3. Contrôle des émulsions	153
II Détermination proprement dite du HLB critique .	157
1. Procédé expérimental	157
2. Exposé des résultats	168
CHAPITRE II - INFLUENCE DU MODE DE FABRICATION	181
- TRAVAUX ANTERIEURS	183
- TRAVAUX PERSONNELS	193
I Partie expérimentale	193
II Exposé des résultats	194
1. Influence du mode d'introduction des émulsionnants	194
2. Influence de la température de fabrication	198
3. Influence du mode d'introduction des phases	205
4. Influence de l'appareillage	207
5. Influence du mode de refroidissement	219
CHAPITRE III - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN EMULSIONNANTS ET EN PHASE HUILEUSE	227
- TRAVAUX ANTERIEURS	229
- TRAVAUX PERSONNELS	236

	Pages
I Influence de la concentration en émulsionnants.	236
1. Partie expérimentale	236
2. Exposé des résultats	239
2.1 Surfactifs consistance solide.....	239
2.2 Surfactifs de consistance liquide..	253
II Influence de la concentration en phase huileuse	262
1. Partie expérimentale	262
2. Exposé des résultats	262
CHAPITRE IV - INFLUENCE DE LA NATURE CHIMIQUE DES	
EMULSIONNANTS	275
- TRAVAUX ANTERIEURS	277
- TRAVAUX PERSONNELS	281
I Surfactifs utilisés	281
II Détermination du HLB des surfactifs utilisés ..	284
III Préparation des émulsions	289
IV Exposé des résultats	290
V Interprétation des résultats	307
CHAPITRE V - ETUDE RHEOLOGIQUE D'EMULSIONS AU HLB CRITIQUE	317
I Rappels du comportement rhéologique de quelques	
substances.....	319
1. Produits newtoniens	319
2. Produits non newtoniens	323
II Partie expérimentale	333
1. Mode opératoire	333
2. Exposé des résultats	336

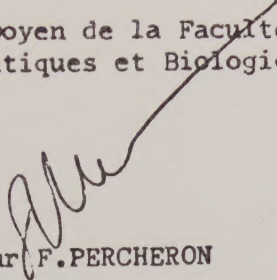
	Pages
CHAPITRE VI - DETERMINATION DU HLB CRITIQUE DE QUELQUES	
PHASES HUILEUSES	351
- TRAVAUX ANTERIEURS	352
- TRAVAUX PERSONNELS	357
I Partie expérimentale	357
II Exposé des résultats	358
CONCLUSION	369
Bibliographie	377
Index alphabétique des auteurs	389
Table des matières.	399

Vu et permis d'imprimer :

PARIS, le 24 JUIN 1971

Pour le Doyen de la Faculté des Sciences
Pharmaceutiques et Biologiques,




Professeur F. PERCHERON

